

0/12.695/I

Tartalom

Előszó

1. Bevezetés

1.1. A fa, mint polimerrendszer	1
1.2. A fa kémiai módosítása	5
1.3. A fa mint megújuló nyersanyag	9
1.4. A fa és a műanyagok társított rendszereiről általában	10
1.5. A disszertáció szerzője	12

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Monomer impregnációval készült fa- műanyag kompozitok	13
---	----

A fa és a műanyagok társított /kompozit/ rendszereinek kémiája és technológiája

2.3. Egyéb cellulózalapú természetes műanyagok	27
---	----

Doktori disszertáció

2.4. Korábban műanyagbevonattal felforgatott lapok gyártása elektronsugárral	28
---	----

3. Kísérleti módszerek

3.1. A vinilpolimerrel társított fa előállításának kémiai vizsgálata	31
3.2. A vinilpolimerrel társított fa előállításának technológiai kutatása	31
3.3. Farosttal társított hőre lágyuló műanyag bevonatok vizsgálata	32
3.4. Egyéb természetes polimerrel társított műanyagok vizsgálata	32
3.5. Korábban műanyagbevonattal készült anyagok vizsgálata	33

Műanyagipari Kutató Intézet

Budapest, 1987.

3.6. A vizsgált műanyagokról általában	34
--	----

Tartalom:

- Előszó	-
1. Bevezetés	37
1.1. A fa, mint polimerrendszer	1
1.2. A fa kémiai módosítása	5
1.3. A fa mint megújuló nyersanyag	9
1.4. A fa és a műanyagok társított rendszereiről általában	10
1.5. A disszertáció célkitűzése	12
2. Szakirodalmi áttekintés	15
2.1. Monomer impregnálással készülő fa- - műanyag kompozitok	15
2.2. Farosttal társított hőre lágyuló műanyagok	24
2.3. Egyéb cellulóزالapú naturrostok műanyag kompozitban	27
2.4. Korszerű műanyagbevonatú faforgács- lapok gyártása elektronkezeléssel	28
3. Kísérleti módszerek	31
3.1. A vinilpolimerekkel társított fa előállításának kémiai vizsgálata	31
3.2. A vinilpolimerekkel társított fa előállításának technológiai kutatása	31
3.3. Farosttal társított hőre lágyuló műanyag rendszerek vizsgálata	32
3.4. Egyéb természetes polimerrosttal tár- sított műanyagok vizsgálata	32
3.5. Korszerű műanyagbevonattal készült elektronkezelt agglomerát lapok kuta- tása és fejlesztése	33
3.6. A vizsgálati módszerekről általában	34

4. A fában lefolyó vinilpolimerizáció kémiai jellegzetességei	36
4.1. A fában lefolyó polimerizáció nyomonkövetése	37
4.2. Inhibíció és retardáció a fában lefolyó vinilpolimerizációban	45
4.3. A gyökös polimerizáció kinetika törvényszerűségeinek érvényesülése a fában lefolyó vinilpolimerizációban	52
5. A vinilpolimerrel társított fa előállítási technológiája, tulajdonságai, alkalmazása	61
5.1. A fa impregnálása	61
5.1.1. Nyomás alatti impregnálás	63
5.1.2. Túlnyomás nélküli impregnálás	63
5.1.3. Impregnálás előgőzöléssel, oldószercserével és túlnyomással	67
5.1.4. Trópusi fafajták impregnálhatósága	70
5.2. A polimerizáció technológiája a vinilmonomerrel impregnált fában	75
5.2.1. A sugárhatáskémiai uton iniciált polimerizáció	75
5.2.2. A fában lefolytatott vinilpolimerizáció technológiai modellezése	77
5.2.3. Kísérleti üzemi polimerizáció kényszerhűtés nélkül	83
5.2.4. Kísérleti üzemi polimerizáció hűtött rendszerben	85
5.3. A vinilpolimerrel társított fa műszaki tulajdonságai	93
5.3.1. Trópusi fafajtákkal készült fa-műanyag kompozitok műszaki tulajdonságai	94
5.3.2. Mérsékeltövi fafajtákkal készült fa-műanyag kompozitok műszaki tulajdonságai	100

6. A műanyagtechnológia eljárásaival feldolgozható fa-műanyag kompozitok	106
6.1. Természetes polimerrosttal társított hőre keményedő műanyag rendszerek	106
6.2. Farosttal társított polipropilén	110
6.3. Természetes polimerrosttal társított PVC	117
7. Elektronszórás útján műanyaggal bevonat fa-alapú agglomerát lapok technológiai fejlesztése	124
7.1. Elektronszórással kezelhető bevonóanyagok	124
7.2. A felületi elektronkezelés technológiai modellezése laboratóriumi szinten	128
7.3. A felületi elektronkezeléssel készült kompozitok nagyüzemi technológiája	137
8. Műszaki-gazdaságossági megfontolások	147
8.1. Az impregnált fa-műanyag kompozitok műszaki-gazdasági esélyei	147
8.2. A farosttal társított műanyag kompozitok műszaki-gazdasági esélyei	150
8.3. Az elektronkezeléssel készült lamináris fa-műanyag kompozitok műszaki-gazdasági értékelése	152
9. Tézisek	155
10. Szakirodalom /A.: általános rész/	159
- Köszönetnyilvánítás	

A kompozitok a technika összetett szerkezeti anyagai, amelyben bár az összetevőket makroszkóposan is detektálható fázishatárok választják el egymástól, a társítással létrejött új anyag az összetevőknél sokkal jobb műszaki tulajdonságokkal rendelkezik. Ez abból adódik, hogy a nem-folytonos fázisu, rendszerint nagy modulusu, és a legtöbbször szálal megjelenésű "erősítőanyag" előnyösen összeépül a folytonos fázisu, többnyire amorf összekötő- vagy beágyazóanyaggal /"matrix"/.

A polimerkompozitok kémiája két eltérő irányban fejlődik különösképpen gyorsan.

- Az egyik főirány: a különleges tulajdonságokkal rendelkező, nagy szilárdságú és hőálló kompozit műanyag szerkezeti anyagok /advanced composite materials/ mint pl. a grafit szállal, ásványi szállal, vagy különleges szintetikus szállal erősített epoxi, poliészter, stb. rendszerek, ill. a folyadékkristályos szerkezetű, önerősítő /self-reinforcing/ kompozit polimerek gyártása.

- A másik főirány: a természetadta polimer rostokkal társított műanyag kompozitok fejlesztése, amelyek új módon hasznosítják megújuló nyersanyagforrásunk, a biomassa egy hányadát.

A természetes és mesterséges polimerek, ezek között is a fa és a műanyagok társítására a gamma- és elektronkezelés technikája kitűnő lehetőséget nyújt. A nagyenergiájú sugárzásokkal bárhol létrehozható szabad gyökök ill. az ezeken kémiai láncreakcióban kialakítható polimerláncok útján kémiai kötések létesíthetünk a rostos természetes polimer és a szintetikus polimer kötőanyag között.

Ez a disszertáció azoknak a sugárkémiai technológiai kutatásainknak összefoglalását adja, amelyeket munkatársaimmal fa-műanyag társított rendszerek kifejlesztésére végeztünk. E munka a sugárzással iniciált kémiai reakciók

technológiai alkalmazásának /radiation processing/ terjedését kívánja szolgálni, anélkül, hogy a sugárkémia elméleti kérdéseit taglalná. Éppen az elméleti és alkalmazott sugárkémia nemzetközileg is elismert hazai eredményei indokolják, hogy a gamma- és elektronkezelés technikáját mint ismert és bevált eszközt használjuk tényleges technológiai feladatok megoldására.

Az itt leírt kutatómunka fő célja tehát az volt, hogy az új kompozitanyagok felhasználó iparágai /a faipar, a műanyagipar, ill. a forgácslapgyártó és felhasználó iparok/ technológiai tapasztalataihoz és követelményeihez illesztve, a műanyagkémia és technológia korszerű fejlesztési megközelítésében alkalmazza a sugárkémiai technikát új, természetes és mesterséges alapanyagokból összeállított kompozitok kidolgozására, termelékeny és gazdaságos gyártásának előkészítésére.

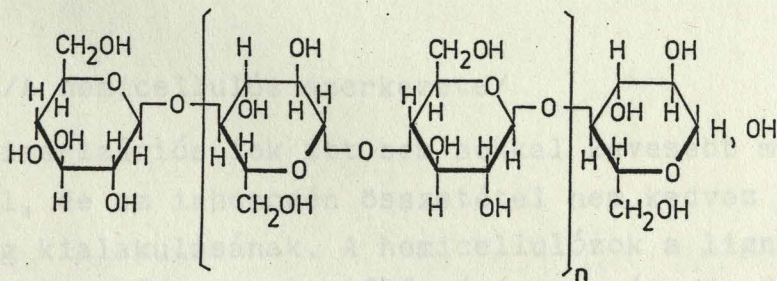
Mindnyájan, akik éveken át foglalkoztunk a nukleáris technológia alkalmazásával, az adott esetben a gamma- és elektronsugárzás kémiai technológiai hasznosításával, - adósnak érezhetjük magunkat. A békés célú nukleáris technológiák terjedése - beleértve az energiatermelést is, - az elmúlt három évtized vitathatatlan eredményei mellett is sokkal lassabb ütemű volt, mint a haditechnika nukleáris eszközeinek terjedése, "minőségi" és számszerinti gyarapodása. Csak abban reménykedhetünk, hogy az utánunk következőknek lesz elég ereje és bölcsessége ahhoz, hogy a nukleáris technika eredményeit teljes egészében békés célokra hasznosítsák, - úgy, ahogy a mikroelektronika napjainkban alakul át mindennapi életünk egyszerű kiszolgálójává, vagy hasonlóképpen a félévszázados radartechnika hajdani stratégiai anyagának, a polietilénnek "megszelidüléséhez" - amelyből a világ egyik leghasznosabb és legközségesebb csomagolóanyaga lett.

1. Bevezetés

1.1 A fa mint polimerrendszer

Az emberiség legősibb és legújabb szerkezeti anyaga: a fa és a műanyag a kémia szemszögéből tekintve sokban hasonlít egymáshoz. Mindkettő makromolekuláris rendszer, amely részben amorf, részben pedig kristályos, sokezer lánctagu, organikus molekula-füzérekéből áll. A szerkezeti anyagok között e két család van legközelebb egymáshoz a legfontosabb gyakorlati tulajdonságok, pl. a sűrűség, a tömegre vonatkoztatott szilárdsági mutatók tekintetében is. A legkorszerűbb társított /kompozit/ műanyagokat: a szálerősítéses műanyagok családját szinte a fáról mintázták, amely lényében szintén szálerősítéses makromolekuláris kompozit. A fa ugyanis fő tömegében rostos szerkezetű, szemikrisztallin cellulózból, és ezt a rosthálózatot átszövő, amorf gyanta jellegű, de önmagában véve is térhálós ligninből, illetve hemicellulózból épül fel.

- Cellulózból, a β -D-glukopiranoz polimerjéből áll a fa szárazanyagának 40-45 %-a ;

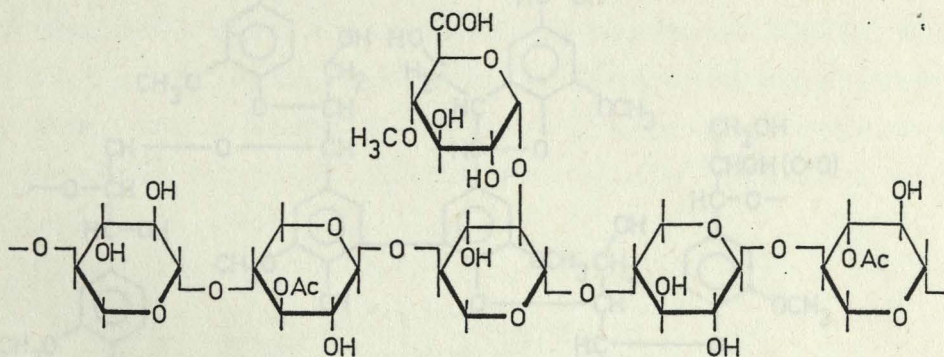


/A cellulóz szerkezete/

A "szék" konformációju glukopiranoz egységek 1-4 kapcsolódással, egymáshoz képest /a hossz tengely mentén/ 180° -kal elfordulva képeznek lineáris molekulaláncot, amely a másodlagos /érett/ sejtfalban 10.000-es polimerizációs fokot ér el. Csak az elsődleges /fejlődő/ sejtfalban jelentős a cellulóz polidiszperzitása, ahol az átlagos polimerizációs fok 2000-4000 közötti.

A cellulóz 50-60 %-ban kristályos. A természetes cellulózban az egyirányú párhuzamos láncok monoklin kristályrácsban rendezettek, még hozzá hajtogatottság /chain folding/ nélkül. A facellulóz 1-2 nm vastagságu mikrofibrillumokat képez, amely azután egyre nagyobb rostos szerkezetekbe épül. /A.1-7/.

A hemicellulóz, amelyből a száraz fa átlagosan 25 %-ot tartalmaz, nem ilyen egységes poliszacharid; pentozánokból, hexozánokból, és gyakran más eltérő lánctagokból, pl. glukuronsav származékból felépülő polimer. A mérsékelt-övi lombos fák hemicellulóz hányada főleg pentóz /xilóz/ polimer. /A.1-7/.

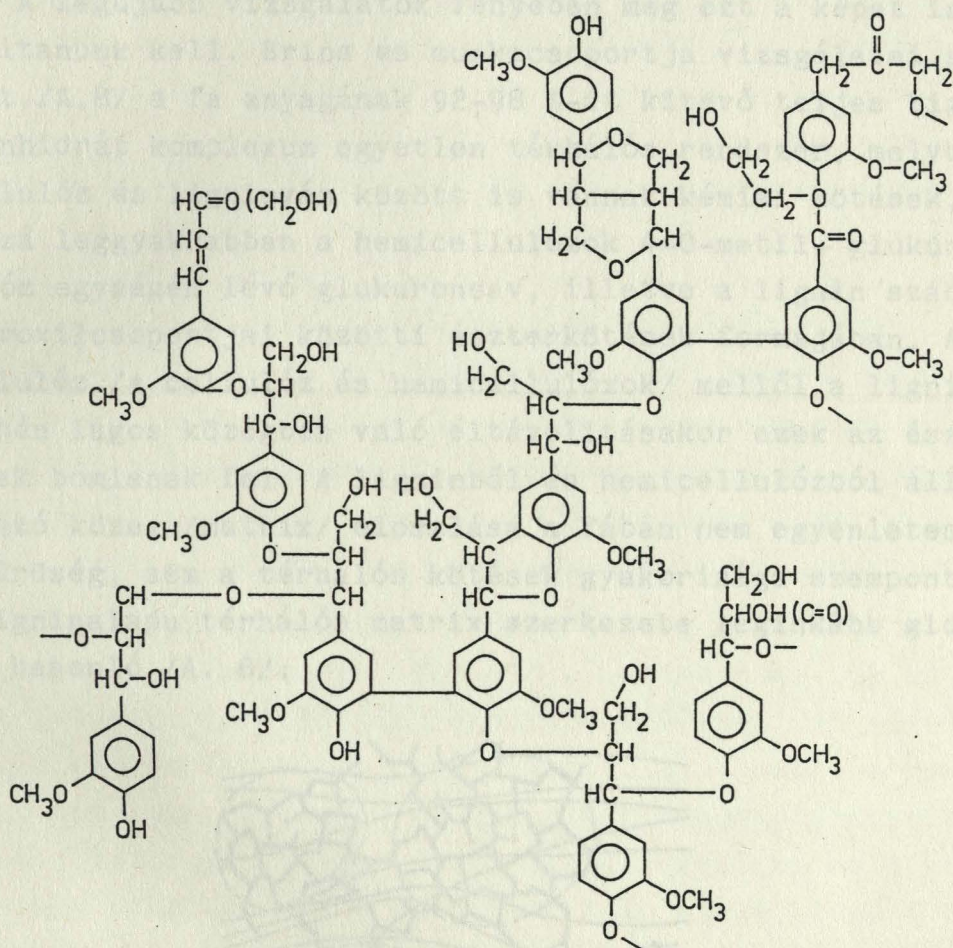


/A hemicellulóz szerkezete/

A polimerizációs fok itt sem sokkal kevesebb mint a cellulóznál, de az inhomogén összetétel nem kedvez a kristályos jelleg kialakulásának. A hemicellulózok a ligninnel együtt fordulnak elő, a fa fejlődő részeiben és a sejtfalak közötti összekötő rétegben valamivel bővebben, részint amorf kötőanyagként.

A lignin a fa szálerősítéssel kompozitrendszerének makromolekuláris kötőanyaga. Lombos fáink átlagosan 25 %, a tűlevelűek átlagosan 30 % lignint tartalmaznak. Ez a legösszetettebb, legtöbb komponensből álló természetes polimeranyag a fában. Mivel minden feltárás, elemzés óhatatlanul módosítja, degradálja a fa-polimer összetevőinek, de külö-

nösképpen a ligninnek a szerkezetét, sokáig csak a ligninváz részleteit, építőköveit tudták azonosítani, így pl. a különféleképp helyettesített fenil-propán vegyületeket. /A.4-6/.



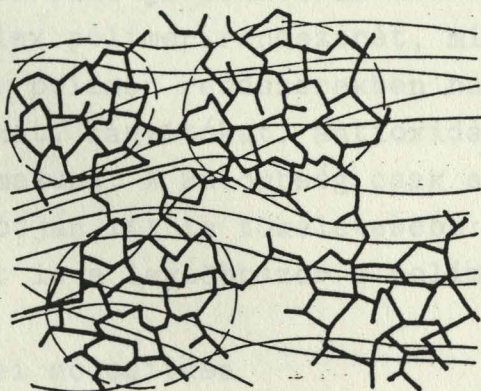
/Tipikus lignin-szerkezet/

Csak az utóbbi időben derült rá fény teljes bizonyossággal, hogy lignin nemcsak bonyolult óriás-molekula, hanem kifejezetten térhálós, amorf polimer /A.8/.

A cellulóz láncmolekulái tehát monoklin mikrokristályokat képeznek, majd a rácsot elhagyva amorf tartományokat kötnek össze. Szabad -OH csoportjaikon keresztül erős -H...hidas kötések alkotnak és így jogosan tekinthetjük a fában a cellulózrostok rendszerét is térhálónak. A fa tehát a makromolekuláris kémia felfogásában rostos, szemikrisztallin cellulóz térhálóból, és egy olyan, ezeket a rostokat átjáró amorf térhálóból áll, amely ligninből és hemicellulózból

épül fel. A két fajta eltérő regularitású rendszer egymásba fonódó térhálót, szétválaszthatatlan szövetvényt: "interpenetrating network" makromolekuláris rendszert képez.

A legújabb vizsgálatok fényében még ezt a képet is pontosítanunk kell. Erins és munkacsoportja vizsgálatai szerint /A.8/ a fa anyagának 92-98 %-át kitevő teljes lignin-szénhidrát komplexum egyetlen térhálós rendszer, melyben a cellulóz és ligninváz között is vannak kémiai kötések, még hozzá leggyakrabban a hemicellulózok 4-O-metil-glukuronoxilóz egységén lévő glukuronsav, illetve a lignin szabad hidroxilcsoportjai közötti észterkötések formájában. A holo-cellulóz /a cellulóz és hemicellulózok/ mellől a lignin enyhén lugos közegben való eltávolításakor ezek az észterkötések bomlanak fel. A ligninből és hemicellulózból álló beágyazó közeg /matrix/ eloszlása a fában nem egyenletes, sem a sűrűség, sem a térhálós kötések gyakorisága szempontjából. A ligninalapu térhálós matrix szerkezete leginkább globulákhoz hasonló /A. 8/:



A térhálós lignin matrix globuláinak átmérője 10-40 nm. Egy-egy cellulóz makromolekula ugyanugy, mint ahogy a hemicellulóz makromolekula is, több térhálós lignin globulán is áthalad. A cellulóz és hemicellulóz láncok többnyire párhuzamosan futnak, és kb. 100 nm hosszúságúak. Hemicellulóz makromolekulák borítják a cellulóz fibrillák külső rétegét, és ezek a hemicellulóz makromolekulák kötődnek kovalens kötéssel a térhálós ligninhez. A hemicellulóz és a cellulóz láncok párhuzamos orientációja számos, igen erős H-hidas kötést is lehetővé tesz.

A fa tehát - fő tömegében - egyetlen összefüggő makromolekuláris rendszert képező térhálós lignocellulóz komplexum. A fa egyéb alkotórészei: az extrahálható és hamuképző anyagok mennyisége általában együtt sem éri el a szárazanyag 6-8 %-át. Lombos fáink extraktja a legtöbbször 2-3 %, a fenyőféléké 6 %, a hamutartalom pedig 0,5-1 % közötti. Az extraktanyagok: gyanták, zsirok, viaszanyagok jó része szintén polimer jellegű: ezekben gyakran találunk izoprént, terpént, olajsavat, linolsavat vagy szteránvázat tartalmazó alkotókat, amelyek reaktív csoportjaik, olefin jellegű kettős kötéseik révén gyakran épülnek össze polimerlánczá. Oldható, extrahálható karakterük polimer jellegüket nem cáfolja, lineáris polimer vagy oligomer alkatuk is többé-kevésbé átmeneti állapotnak tekinthető magasabb fokú kötöttség felé, gyakran a fa életének korai vagy átmeneti, esetleg különleges /pl. megsebzett/ státusában.

A polimertechnológus számára adódik a hasonlat: a fában a vázanyag és kötőanyag funkciójú polimereken túl átlagosan 1-5 %-ban előforduló járulékos alkotórészek úgy módosíthatják a fa komplex polimer rendszerét, mint ahogy a mesterséges, /műszaki/ polimer rendszerekben hasonló arányokban stabilizátorokat, lágyítókat, antioxidánsokat és egyéb adalékokat alkalmazunk. A különbség csak annyi, hogy a természet a maga módján itt is tökéletesebb: stabilizátorait, antioxidánsait is a legtöbbször a polimer vázhoz kapcsolja.

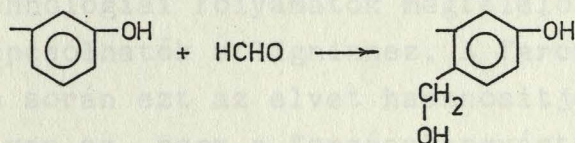
1.2 A fa kémiai módosítása

A fa mint összetett, sokfunkciós makromolekuláris rendszer, szinte kínálja magát a kémiai módosításra. Fő alkotórészei: a cellulóz és a hemicellulózok minden lánctagon több reakcióképes helyet tartalmaznak: ezek a primer és szekunder alifás hidroxilcsoportok, valamint a lánc végén egy aldehidcsoport félacetál formában. A hemicellulózok, amelyek rövidebb, de elágazottabb szerkezetűek a cellulózoknál, gyakran tartalmaznak uronsav elágazásokat, és azokon gyakran talál-

ható ecetsavval észterezett vagy metanollal éterezett hidroxil. A lombos fák glukuronoxilán hemicellulózának acetyl-csoportjai vizgőzzel könnyen lehasíthatók.

A lignin polimerrendszere még összetettebb, még több reaktív funkciós csoportot tartalmaz, amelyeken kémiai átalakítás végezhető. Ilyen reaktív helyek:

- a primer és szekunder alifás hidroxilcsoportok, amelyek között a benzilalkohol csoport különösen reakcióképes, ugyanúgy mint ahogy a fenol-formaldehid gyanták közbülső termékei a metilolok;



- a fenolos hidroxilcsoportok, amelyek alkálikus közegben erősen disszociált fenolátokat képeznek, továbbá
- aldehid és ketocsoportok, valamint a ligninmolekulák oldalláncain előforduló
- kettős kötések.

A lignin reaktív helyeiről meg kell jegyezni, hogy azok sokszor bizonytalan, átmeneti jellegű kémiai kötésekbe lépnek, melyek oxidatív vagy redukzív hatásra könnyen felhasadnak. Másrészt, viszonylag könnyen, pl. vizes közegben, hőhatásra újabb kötések alakulnak ki a fenil-propán egységek között.

A cellulóz és a lignin kémiai reakcióra képes helyei természetesen a kémiai szerkezet feletti szuperstruktúra bonyolultsága, a sejtes szerkezet miatt nem egyformán hozzáférhetők. Deutériumos izotópkicserélődési reakcióval kimutatták például, hogy a tűlevelű fák anyagában a hidroxilcsoportoknak csak 42-47 %-a hozzáférhető első közelítésben./A.4/

Az -OH csoportoknak több mint a fele tehát részben anatómiai okok miatt, részben a belső H-hidas kötések erőssége révén annyira kötött, hogy még a kismolekulájú és nagy polaritású víz sem férhet hozzá.

A fa kémiai reakciói között természetesen mégis a vízzel, vagy vízgőzzel való "reakció" a legfontosabb. Az aprított faanyagokon a papír- illetve cellulózgyártás során véghezvitt átalakításokban jelentős szerepe van a hidrolízisnek. Ugyanigy, a farost és forgácslapgyártás során is fontos előkészítő műveletek kémiai háttere a hidrolitikus bomlás.

A fa hidrolízise során felszabaduló hemicellulóz bomlás-termékek a technológiai folyamatok megfelelő vezetésével jó hatásfokkal kapcsolhatók a ligninhez. A farostlemez és forgácslapgyártás során ezt az elvet hasznosítják is. Egyebek között emiatt van az, hogy a forgácslapgyártás több évtizedes történetében a szintetikus kötőanyagok felhasználási aránya egyre csökken, sőt tulajdonképpen ismert olyan eljárás is, amelyben a megfelelően feltárt farost, megfelelő nyomáson és hőmérsékleten /160-180°C/ minden kötőanyag nélkül is lemezzé alakítható. /A.2/.

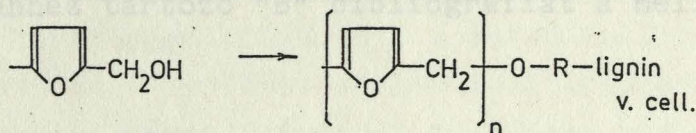
A fa "plasztikálása", képlékennyé tétele ammóniával való kezelés útján szintén a fa kémiai reakciókészségét mutatja. A vizes ammóniaoldat deacetilezi a hemicellulózokat és feloldja a lignint is. A gázalaku ammónia fellazítja a H-hidakat, ilyen állapotban a fa közel "plasztikusan" alakítható, sajtolható, hajlítható. Az ammónia eltávozásával a H-hidas szerkezet az új helyzetben regenerálódik.

A fa illetve a farost a karbamid vizes oldatával is alakíthatóvá /"plasztikussá"/ tehető. A cellulóznak vagy még inkább a ligninnek az -OH csoportjaihoz a karbamid uretánkötések kialakításával kapcsolódik.



A fa organikus savakkal is kezelhető, amelynek során a reaktív -OH csoportok helyére acilcsoportokat kapcsolhatunk. Ez az eljárás a tisztított cellulóz acetilezésével párhuzamosan kutatott, részleteiben is kidolgozott technológia. Az acetilezett fa duzzadása nedves légtérben vagy vízbe merítve 70-80 %-kal csökkenthető a kezeletlen fához képest.

A fa polikondenzációs reakcióba is vihető. A fenol-formaldehid gyanták kondenzációs reakcióját fa jelenlétében befejezve, a szintetikus gyanta, a lignin és a cellulózok szabad -OH csoportja is bekapcsolható. Hasonló reakcióban kapcsolhatók a furángyanták.



Fenol-formaldehid gyanták, vagy glicerinnből és ftálsavból készült poliésztergyanták előkondenzátumával átítatott falemezek /funérok/ réteges felépítésével és meleg sajtolásával különleges tulajdonságú faanyagokat készítettek már több évtizeddel ezelőtt. /COMPREG, IMPREG, LIGNOSTONE, STAYPACK, DELTA-WOOD, stb./. A magas hőmérsékleten alkalmazott melamin-formaldehid ragasztók kötésében is szerepe van a cellulóz és a lignin -OH csoportjain lejátszódó kondenzációnak. A fenol-formaldehid gyanták oldatával itatott, megszáritott, majd 170°C körüli hőmérsékleten sajtolott, rétegelt vagy rétegelés nélküli faanyagok rendkívüli szilárdságukkal tűntek ki. Ezek az eljárások azonban a két világháború közti felfutásuk után napjainkra gyakorlatilag teljesen visszaszorultak.

A fa mint szerkezeti anyag felhasználását elsősorban nem a szilárdsági tulajdonságok korlátozzák, hanem főleg az, hogy az önmagukban is anizotrop tulajdonságok a környezet nedvességtartalmanak megváltozásával a fa különböző anatómiai irányában eltérő mértékben, újra és újra változnak: a fa dagad, szárad, torzul, csavarodik, meghasad.

A vinilmonomerekkel való impregnálással, majd ezt követő sugárzásos iniciálással kivitelezett polimerizációval előállított fa-műanyag kompozitról először 1960-ban jelent meg híradás /A.9/. 1963-ban napvilágra kerültek a korábban bejelentett szabadalmak is /A.10,11/. Az ezt követő néhány évben rohamléptekkel elvégzett alkalmazott kutatások a hatvanas évtized végére már sikeres ipari megvalósításhoz vezettek a tengeren túl. A vinilmonomerrel impregnált fa kutatásának első néhány évéről 1968-ban részletes tanulmányunk jelent meg /A.12/, amelyet a mellékletben teljes szöveggel csatolunk.

Az impregnált és sugárkezelt fa-műanyag kompozitok szakirodalmát 1968-tól napjainkig a disszertáció 2. fejezete tekinteti át, az ehhez tartozó "B" bibliográfiát a melléklet tartalmazza.

1.3 A fa mint megújuló nyersanyag

Földünkön évenként mintegy 150 milliárd tonna biomaszát termelődik, ennek több mint harmada a föld erdőiben. A világ ipari fakitermelése évi 2 milliárd tonna körüli.

Hazánk évi 55 millió tonna körüli növényi /szárazanyag/ biomaszát termeléséből az erdőgazdaság évi 8 millió tonnával részesedik. Ebből a rönkfa-kitermelés meghaladja az évi 4 millió tonnát. Növekvő erdőink - e szempontból kedvezőtlen fekvésű - országunknak már közel 17 %-át borítják. /A.13/. Fakitermelésünk és az évenkénti növekmény mérlege, - mint minden jól szervezett agrárgazdaságban - pozitív, és a fajlagos, területi hozam, - hasonlóan a mezőgazdaságban az elmúlt évtizedekben elért hozamnövekedéshez, - tovább növelhető. Eredményeinket nem csökkenti, hogy földrajzi helyzetünk következtében fenyőfajtákból importra szorulunk. A helyenkénti erdőpusztulás, a savas esők veszélye természetesen nem lebecsülendő. Az erdők minőségi felújítására és hatékony környezetvédelemre a korábbinál nagyobb erőket kell fordítanunk.

A fa egyrészt eredeti formájában hasznosítható szerkezeti anyag, másrészt tovább feldolgozható nyersanyag. Csupán mint könnyűipari, illetve vegyipari nyersanyagforrást tekint-

ve, a fa a világ legnagyobb mennyiségben feldolgozott polimer jellegű nyersanyaga, hiszen tágabb értelemben fafeldolgozásnak számítható a papír, a forgácslap, a farostlemez, a regenerált cellulóz, illetve a cellulózszármazékok gyártása is. A világ papírttermelése önmagában jelenleg az évi 170 millió tonna felett jár. Összehasonlításként: az összes szintetikus polimergyártás évi 75 millió tonna körüli.

A fa vegyipari nyersanyag is lehet. Néhány éve a MTA széles körű felmérésben értékelte a biotermék hasznosításának távlati lehetőségeit, és e munka részeként felmérte a növényi termékekből származó vegyipari nyersanyagok /alkohol, furfurool, stb./ előállításának és ipari hasznosításának jelen helyzetét, távlati lehetőségeit. /A.13/. A felmérések tanúsága szerint a meglévő és a fejlesztés alatti eljárások műszaki lehetőséget nyújtanak számos vegyipari alapanyag előállítására biotermékből kiindulva. A biotermék-konverzió legfontosabb vegyipari termékei az etanol, a metanol és a furfurool, de jó hozammal előállítható aceton, butanol, butándiol, glicerol, propionsav, citrónsav és sok más vegyi termék is. Az alkoholból kiinduló etilén-kémia elvileg jó lehetőséget nyújt a modern szintetikus vegyiparnak a fosszilis alapanyagok /nyersolaj, kőszén/ fogyasztásával szemben. A fenti vegyipari termékek gyártása azonban a biotermék alapú eljárásokkal szemben ma még, és a belátható közeljövőben is a petrokémiai eljárásokkal gazdaságosabb.

A fa és fafeldolgozó ipar, illetve a szintetikus vegyipar mégis számos ponton kapcsolódik, és további újabb kapcsolódási lehetőségek kutatása-fejlesztése is időszerű.

1.4 A fa és a műanyagok társított rendszereiről általában

Petrokémiai bázisú vegyiparunkban a műanyagok, lakkok és festékek évi félmillió tonna körüli termelése már ma is el nem hanyagolható hányadban kötődik faipari és rokon-ipari /könnyűipari/ termékekhez.

A faipar karbamid-formaldehid és fenol-formaldehid kondenzációs gyanta alapu ragasztói közismertek. A farostlemezek, forgácslapok kötőanyagai ilyen szintetikus kondenzációs gyanták. A faipar számos akrilát-diszperziós típusu ragasztóanyagot is használ. Se szeri se száma a korszerű papíripar szintetikus gyanta jellegű mázanyagainak, bevonó-, lakkozó- és festékanyagainak. Ide sorolhatjuk csaknem valamennyi nyomda-, papír- és faipari festéket és lakkot is. A fa- és a műanyagok e közismert társított rendszerein túl, csupán példaként részletezünk néhány kevésbé ismert, társítva alkalmazott rendszert.

Közel egy évtizede gyártják hazánkban /Fejér megyei ÁÉV/ azokat a nyílászáró szerkezeteket: ajtókat, ablakokat, előre-gyártott homlokzati paneleket, amelyek kerete hossztoldott és profilra-mart, majd védőszerrel impregnált fenyőfából van, amelyre ezután átlagosan 1,5 mm vastag ütésálló PVC-t extrudálnak. A fa-anyagra ráhülő PVC ömledék megvédi a fát az időjárás viszontagságaitól. A fa viszont olyan szilárdsági tulajdonságokat - elsősorban nagy rugalmassági moduluszt - kölcsönöz a PVC külsejű ablakkeretnek, amelyet a csak műanyagból készült ablakkeret sosem ér el. /A.14/.

A hazai butoripar rekonstrukciója óta teljesen elterjedt a PVC fóliával borított /kasirozott/, jó minőségű forgácslapból készült butor. A színnyomott, fotográfiai módszerekkel utánózott faerezetű PVC fóliákat a hazai ipar több helyen is gyártja. /HMV, Graboplast/. Az agglomerát lapok éleit ömledék-ragasztóval, vagy diszperziós ragasztóval felragasztott PVC él-fóliák borítják. A tábla-kasirozás történhet a butorgyárakban, de már a forgácslap gyártás során is. Mindez nem szüntette meg a melamingyantával társított, papír alapu borítólemezek /dekoritlemez, Formica/ használatát. A farostlemez is készülhet a forgácslaphoz hasonló műanyag borításokkal. /A.15/.

A példák sorát zárja egy faipari, épületasztalosipari bevonóanyag, amely maga is kompozit. Nyílászárók, pl. ajtótok profilok és egyéb faipari szerkezetek bevonására alkalmas olyan összetett fóliáról van szó, amely cellulózból és poli-

olefinből álló társított rendszer. A 0,15 mm vastag fólia ebből az új anyagból felületén nemcsak fotó-hűségű mintázatot, hanem dombornyomást is tartalmaz, így valóban alig különböztethető meg a nemes fa funéroktól. Hátoldalán a karbamid ragasztók kötését katalizáló edző-réteget hordoz. Hőrelágyuló, de a PVC 60-80°C-os Vicat lágyulásával szemben 120°C körül lágyul, így hőállósága jóval nagyobb /A.16/. 1983 óta ilyen borítással is készülnek ajtótokok hazánkban. /FALCO Fagazdasági Kombinát Szentgotthárdi Gyára/.

Mindezek azonban olyan társított rendszerek, amelyekben a fa- és a műanyag összetevőket fizikai erők kötik egymáshoz. Munkámban olyan kompozitok kutatását tűztem ki célul, amelyekben ezeket a komponenseket kémiai erők kapcsolják.

1.5 A disszertáció célkitűzése

A fa és a műanyagok új típusu, kémiai erőkkel összekapcsolt kompozit rendszerei a műszaki kutatás szempontjából aszerint csoportosíthatók, hogy az új szerkezeti anyag milyen - faipari vagy műanyagipari - megmunkálási, formálási technológiával dolgozható fel a továbbiakban.

A vinilpolimerekkel impregnált fa, amelyben "in situ" polimerizációval kialakított szintetikus polimer stabilizálja a fát az atmoszféra, a bioszféra és a technoklima nemkívánatos hatásaival szemben, kompozit formájában is faipari gépeken munkálható meg, elsősorban a forgácsolás eszközeivel.

Disszertációm első részében a sugáriniciált gyökös polimerizációval a fa rostjai között kialakított - többségükben térhálós kötésekkel kötött - polimer-rendszerek kémiai-technológiai kutatását tűztem ki célul. A hazai fafajták technológiai tulajdonságainak kiterjesztésével importot helyettesíthetünk, export piacokat tárhatunk fel. A különleges, trópusi fafajták műanyaggal való itatása is értéknövelő, funkcióbővítő hatású.

A farosttal társított műanyag korai típusa, a faliszttel töltött "bakelit" korszerűtlenné vált. A hőre lágyuló műanyagok nagy mennyiségben gyártott típusai a poliolfinek, a PVC, a sztirol polimerek ujabban gyakran tartalmaznak szálal erősítőanyagot /pl. vágott üvegszálat/ vagy szervetlen töltőanyagot. A farost igen jó hatásfokkal alkalmazható társító anyag lehet e termoplasztikus rendszerekben. Az egyéb, cellulóz alapú természetes rostok ugyanígy alkalmazhatók hőre lágyuló és hőre keményedő műanyagokban is, és megfelelő eljárással esély van kémiai kötésekre is az új kompozitokban. Disszertációm második részében ilyen társított rendszereket kutattam. Hazánkban az évi 400 ezer to nagyságrendben gyártott hőre-lágyuló polimerek választéka bővíthető, szerkezeti-anyag-tulajdonságaik változtatossá tehetőek farosttal társított rendszerekben. E kompozitok legfőbb kritériuma, hogy a műanyagtechnológia korszerű feldolgozástechnikai eljárásaival /pl. extrúzió, fröccsöntés, kalanderezés, melegformázás/ feldolgozhatók legyenek.

A fa-alapú aglomerát lapok műanyaggal bevont kompozitjai képezik a legújabb szerkezeti anyagcsaládot, amelyben a fa és a műanyagok helyben polimerizált makromolekuláris rendszere kitűnően összekapcsolható. A telítetlen oligomerekből és többfunkciós - többnyire akrilát - monomerekből kialakított bevonat a forgácslap, a cementkötésű forgácslap vagy a farostlemez felületén és szabályozható mélységben átítatott rétegeiben is kitűnő térhálós laminát-kompozitot eredményez. A legkorszerűbb, elektronszórásos bevonatkezelés nemcsak különlegesen hatékony, pillanatszerű és teljes keményedést eredményez, hanem amiatt, hogy a láncreakció iniciálása a nem-szelektív sugárkezelés hatására a cellulózmolekulán is megtörténhet, itt is jó esélyt ad kémiai kapcsolatra a két fő komponens: a fa és a műanyag között.

Disszertációm harmadik részének témája e lamináris kompozitok kémiai és technológiai kutatása.

2. Szakirodalmi áttekintés

Mindhárom kompozit típus kutatása és fejlesztése során eszközként a sugárkémia technikáját: nagyenergiájú sugárzásokkal iniciált kémiai reakciókat alkalmaztam. A disszertáció ezuton a gamma- és elektronkezeléssel kivitelezett sugárkémiai technológia /radiation processing/ fejlesztését célozza.

Először az 1950-es években /1959-ben/ a Szovjetunióban az az Egyesült Államokban születtek. Ezekről, és az első évtized /1958-1967/ kutatási-fejlesztési eredményeiről 1968-ban közzétett szakirodalmi felmérést adunk közre. /B.1/. Az ott áttekintett több mint 150 közleményből nyomonkövethető, hogy a kompozitok céljára kipróbálták az akkor hozzáférhető monomereket, azok legesszégyesebb kopolimer-párjait, sőt megjelentek az első térhálós rendszerek is. Az ígéretek, új szerkezeti anyagok mindezek nagy jövőt és gyors fejlődést jósolt. És a szakasz végére /1968/ kereskedelmi forgalomba is került az első ilyen módon készült kompozitot a tengeren túl.

A korábbi felmérésünk /B.1/ óta az elmúlt két évtized alatt megjelent szakirodalomról, amelyet a mellékletben 2. jelzéssel mutatunk, a jelen fejezetben adunk áttekintést.

A hetvenes évek elejére /1968-1972/ megjelentek a részletes felmérések a fa-anyag társított rendszerek mechanikai tulajdonságairól /B.5, 15, 18, 19, 20, 25, 28, 32, 41, 58, 61, 63, 70, 82, 91, 105, 115, 116/, élelmiszerállóképességéről, illetve nedvességgel szembeni ellenállóképességéről /B.13, 15, 49, 50, 51, 62, 77, 78, 92, 118/, vegyszerállóképességéről /B.118/, időjárásállóképességéről /B.46, 47/ és megnövelt biológiai ellenállóképességéről /B.7, 104, 111, 131/.

Lassan diffundáltak kezdtek az első, közelítő információk az állóállítási technológiák műszaki részleteiről is, amelyek azonban, hogy a lényeges "know-how"-ból sokat elarultak velem /B.23, 33, 38, 69, 86, 100, 101, 121/.

Természetesen folytatták a vizsgálatokat a fában polimerizálható kémiai rendszereket illetően. E vizsgálatok egy része továbbra is a szokványos vinilmonomerekre vonatkozott.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1 Monomer impregnálással készülő fa-műanyag kompozitok

A társított anyagokról, amelyek a roncsolatlan fa vinil monomerekkel való impregnálásával és ezt követő helybeni /"in situ"/ polimerizációval állíthatók elő, az első szabadalmak csaknem egyidőben /1958-ban/ a Szovjetunióban és az Egyesült Államokban születtek. Ezekről, és az első évtized /1958-1967/ kutatási-fejlesztési eredményeiről 1968-ban részletes szakirodalmi felmérést adtunk közre. /B.1/. Az ott áttekintett több mint 150 közleményből nyomonkövethető, hogy a kompozitok céljára kipróbálták az akkor hozzáférhető monomereket, azok legesélyesebb kopolimer-párjait, sőt megjelentek az első térhálós rendszerek is. Az ígéretes, új szerkezeti anyagnak mindenki nagy jövőt és gyors felfutást jósolt, és e szakasz végére /1968/ kereskedelmi forgalomba is hozták az első ilyen módon készült kompozitot a tengeren túl.

E korábbi felmérésünk /B.1/ óta az elmúlt két évtized alatt megjelent szakirodalomról, amelyet a mellékletben B jelzéssel csatolunk, a jelen fejezetben adunk áttekintést.

A hetvenes évek elejére /1968-1972/ megszülettek a részletes felmérések a fa-műanyag társított rendszerek mechanikai tulajdonságairól /B.5, 15, 18, 19, 20, 25, 28, 32, 46, 58, 61, 63, 70, 82, 91, 105, 115, 116/, dimenzióstabilitásáról, illetve nedvességgel szembeni ellenállóképességéről /B.13, 35, 49, 50, 51, 62, 77, 78, 97, 138/, vegyszerállóságáról /B.118/, időjárásállóságáról /B.46, 47/ és megnövelt biológiai ellenállóképességéről /B.7, 104, 111, 131/.

Lassan diffundálni kezdtek az első, közelítő információk az előállítási technológiák műszaki részleteiről is, anélkül azonban, hogy a tényleges "know-how"-ból sokat elárultak volna /B.23, 33, 38, 69, 86, 100, 101, 121/.

Természetesen folytatták a vizsgálatokat a fában polimerizálható kémiai rendszereket illetőleg. E vizsgálatok egy része továbbra is a szokványos vinilmonomerekre vonatkozott

/B.8, 9, 12, 14, 39, 41, 42, 43, 54, 60, 71, 87, 126, 129, 130, 143/, de elkezdődött a bonyolultabb szintetikus polimerláncot adó rendszerek polimerizációja is a fában. Így kompozitokat állítottak elő diizocianátokkal /B.79, 89, 110, 135/, diallil-ftalát prepolimerekkel /B.68, 69/, epoxivegyülettel /B.59/. Kimutatták, hogy a fa rostjai között vizes monomer-emulzió is polimerizálható /B.10/. Vizsgálták a sejtfalat duzzasztó nedvesség, illetve a poláris adalékok hatását /B.34, 35, 75, 95, 96, 124, 125/, és a csökkentett éghetőséget ígérő adalékok hatását a fában lefolyó polimerizáció során /B.37, 48, 67, 142/. Külön figyelmet szenteltek a térhálós kopolimerizációnak /B.16, 98, 106, 127/, ezen belül is a telítetlen poliészter láncokat is beépítő szintetikus matrix kialakításának /B.40, 46, 47, 64, 80, 81, 107, 108, 128, 132/. Tanulmányozták a fa és a szintetikus komponens elhelyezkedését, megoszlását a fa szerkezetében /B.93/. Mindezek során nemcsak sugárzással iniciált, hanem hőre bomló iniciátorokkal indított polimerizációt is vizsgáltak /B.16, 19, 52, 53, 59, 84, 99, 100, 106, 123, 136, 140/. Eközben egyre újabb éghajlati tájak, országok fafajtaikat impregnálták szintetikus polimerrendszerekkel /B.2, 11, 14, 30, 36, 44, 45, 46, 58, 65, 66, 72, 73, 102, 103, 116, 134, 136/. Megjelent néhány újabb szabadalom is /B.22, 26, 64, 98, 111, 132, 133/. Szaporodtak a fa-műanyag kompozitok általános áttekintésével, műszaki-gazdasági esélyeivel foglalkozó tanulmányok /B.3, 4, 6, 24, 27, 29, 31, 53, 55, 56, 57, 70, 83, 84, 85, 88, 90, 94, 112, 117, 119, 137, 139, 141/. E kompozitok tárgykörét napirendre tűzte néhány fontos nemzetközi konferencia is /B.17, 24, 34-38, 85, 101-103, 126-128/.

A fa-műanyag kompozitok szakirodalmának 1973-1978 közötti szakaszán érezhető, hogy a két olajárrobbanás közötti időszakban gyökeresen megváltozott a természetes és mesterséges szerkezeti anyagok áraránya, értékrendje. Az új kompozitanyag elterjedését nyilvánvalóan döntően befolyásolta a

nyersolaj-alapu szintetikus anyagok ugrásszerű megdrágulása, amelyet a fa értékének növekedése csak később követett. Talán ennek tudható be, hogy az impregnált fa-műanyag kompozit gyors ipari elterjedésének esélye csökkent, és megnövekedett az elvi, alap kutatás jellegű publikációk száma. Ebben az időszakban tovább tanulmányozták a fában lefolyó polimerizáció általános kérdéseit /B.177-184, 196, 201, 222, 228, 248, 249/. Vizsgálták különféle adalékok hatását a polimerizációban /B.200, 204, 217, 270, 286, 292, 294, 321, 338/. Külön tanulmányozták a víz, illetve vízgőz hatását /B.254, 255, 345/, a fa-extraktanyagok hatását /B.169, 267/. Megpróbálkoztak a fa gőz- és gázfázisú ojtásával /B.167, 227, 298/ és monomeremulzióval impregnált fában is folytattak polimerizációt /B.183/. Tovább boncolták a természetes és szintetikus komponensek kémiai kapcsolódásának kérdését /B.144, 168, 170, 186, 188, 211, 229, 256, 263, 264, 285, 313, 335/, a cellulózon képződött gyökök ESR szerkezetét /B.202, 203/, és a szintetikus polimer eloszlását a fában /B.194, 197, 268, 269, 319/.

A fa módosítására felhasznált kémiai rendszerek között külön figyelmet fordítottak a speciális, többfunkciós akrilátokra /B.284, 301, 304, 305, 318/ a telítetlen poliészterekre /B.149, 156, 157, 188, 192, 194, 216, 218, 219, 220, 247, 253, 260, 283, 303, 317, 326, 337, 339, 343/ és a diallil-ftalát prepolimerekre /B.230, 231, 232, 346/. Tanulmányozták a fa alkotórészeinek reakcióját alkilénoxidokkal /B.195, 209, 210, 319/ és izocianát vegyületekkel /B.155, 250, 252, 293/.

Ebben az időszakban /1973-1978/ igen jelentős volt a szabadalmak száma: 42 újabb szabadalmat találtam, amelyből 16 japán. E szabadalmakban impregnálták a fát speciális akrilátokkal /B.218, 219, 220, 234, 272, 273, 284/, hidroxietilakriláttal módosított melaminyantával /B.164/, epoxival /B.157, 205/, diallil-ftalát monomerrel, illetve polimerrel /B.156, 207/, poli/klór-sztirol/-lal /B.315/, vinil-pirroli-dont is tartalmazó monomerkeveréssel /B.239/, oligomer butadién-sztirol kopolimerrel /B.296/, kaprolaktámmal /B.336/ és

más monomer-polimer rendszerekkel /B.146, 147, 208, 212, 213, 215, 237, 283, 317, 328/.

Polimerizálták a monomerrel itatott fát forró vízbe mártva /B.163/, lenolajba mártva /B.176/, Ce^{4+} katalizissal /B.165, 166/, és "charge-transfer" komplex útján /B.148/. A fa előzetes besugárzását követő gőzfázisú ojtást is szabaddalmaztatták /B.298/. Adalékként használtak habosítóanyagot /B.233/, égésgátlás céljára kálium-oxalátot /B.327/, klórparafinokat /B.238/, és más adalékokat /B.262/, konzerválás céljából pentaklór-fenolt /B.316/, továbbá poli-glikolokat /B.274, 297/ módosított polioloikat /B.279/, viaszokat /B.241/ és karbamidot /B.262/.

1973 és 1978 között is sok adat jelent meg a fa-műanyag kompozitok kitűnő mechanikai tulajdonságairól /B.145, 158, 171, 185, 190, 192, 193, 198, 199, 221, 224, 225, 240, 242, 261, 265, 295, 309, 310, 313, 314, 333/, egyéb fizikai tulajdonságairól /B.161, 258, 262, 307, 308, 311, 312, 340, 344/. Vizsgálták a kompozitok dimenzióstabilitását, illetve nedveség-felvételét /B.159, 223, 226, 235, 243, 245, 266, 287, 288, 289, 306, 325, 334, 342/, továbbá vegyszerállóságát /B.151, 251/, időjárásállóságát /B.173/ és biológiai ellenállóképességét /B.214, 247, 290/. Mindezen sokoldalú alap kutatások mellett gyártástechnológiai tapasztalatokról alig esett szó ebben az időszakban. Saját ilyen munkáink /B.149, 150, 216, 282/ mellett csak néhány technológiai vázlat jelent meg /B.160, 281, 286/. Továbbra is kutatták viszont a fa-műanyag kompozitok gazdaságos alkalmazhatóságának területeit, elsősorban a belsőépítészetben /parkett, lépcső, korlát, stb., B.152, 236, 244, 276, 277, 278, 280, 299, 300, 322/ mezőgazdasági célú épületekben /B.329, 330, 331/ vasuti teherkocsik padlójaként, illetve vasuti talpfák csavar-rögzítő részeként /B.322/. Az alkalmazási lehetőségek kiterjesztése érdekében tanulmányozták a fa-műanyag kompozitok színezését /B.154, 189, 271, 291/ és újabb fafajták bevonását /B.162, 172, 275, 301, 302, 318, 320, 341/. Az alkalmazások közül külön figyelmet kapott a muzeális fatárgyak konzerválása /B.153, 191/. Hangszergyártás céljaira is alkalmasnak találták a fa-műanyag kompozitokat /B.246, 323/.

A fa-műanyag kompozitokról szóló tanulmányok, cikkek, egyéb publikációk száma a nyolcvanas években sem csökkent. Megfigyelhető volt viszont, hogy a fejlesztési munka iskolák és szakkérdések köré csoportosult, polarizálódott, és az is jellemző, hogy a nyolcvanas évek első felében a monomerrel itatott fából előállított kompozitok kutatása és fejlesztésének súlypontja egyértelműen keletre tolódott át.

Az USA-ban, ahol az impregnált fa-műanyag kompozitok gyártása a hetvenes években már üzemszerűen folyt, és ma is folyik, e technológiáról csak egy-két újabb tanulmány jelent meg /B.404, 405, 425, 426/. További fejlesztésről - ha van is ilyen - az amerikai kontinens felől kevés hír érkezik. Az alapkutatások terén a legaktívabb amerikai kutatócsoport az USDA Forest Product Lab. MADISON WI /B 348, 349, 375, 403, 407, 427/ amely továbbra is a cellulóz reakcióképes csoportjaihoz kapcsolódó, tehát reaktív kémiai módosításokat javasol pl. metil-izocianáttal /B.348, 375, 403/ alkilén-oxidokkal /B.349, 427/.

Nincs újabb kutatásról szóló publikáció a témában korábban aktív nyugat-európai országokból /Anglia, Franciaország, Belgium, Dánia, Finnország, NSZK/. Sokoldalú, tevékeny fejlesztési munka folyik viszont Közép-Európában, a SZU-ban és mindenekelőtt Japánban, valamint a Távol-Keleten is.

A moszkvai Karpov Intézet a fa-műanyag kompozitok gyártási technikájának kezdeményezője, a fejlesztésnek ma is aktív folytatója /B.39, 111, 125, 126, 142, 143, 226, 227, 258, 291, 292, 294, 298, 360, 440/. Ez az intézet a vinilmonomerekkel való impregnálásnak több elvi és gyakorlati kérdését dolgozta ki.

A Belorusz SzSzk-ban igen tevékeny a fa-műanyag kompozitok kutatásában a Minszk-i Technológiai Intézet /B.189, 190, 191, 192, 193, 194, 259, 260, 262, 297, 361, 388, 448/ és az a Gomel-i Akadémiai Intézet, amely elsősorban a fém-műanyag társított rendszerekkel foglalkozik a fa-műanyag kompozitok mellett /B.336, 386, 387, 418, 442, 475, 518, 560/. Az előbbi

iskola oligomer gyantákkal /fenolgyanta, poliésztergyanta/ míg az utóbbi "team" főleg technikai polimerekkel, így pl.: polikaproláktámmal /B 386/, poli/3, 3' bisz-/klórmetil/-oxaciklobután/ /"PENTON"/ gyantával /B.387/, dién-uretán-kaucsukot is tartalmazó gyantával /B.418/, adalékolt karbamidgyantával /B.442/ társította a fát különleges mechanikai /pl. antifrikciós/ tulajdonságok elérése céljából.

Több más, kisebb-nagyobb szovjet kutatólabor munkája mellett /B.415, 441, 460-464/ a legaktívabb és legszínvonalasabb iskola a fa-műanyag kompozitok kutatása területén a Lett SzSzK Tudományos Akadémiájának Fa-kémiai Intézete, Rigában. Ez az intézet másfél évtizeden át jelentős erőfeszítéseket tett a vinilmonomerekkel módosított fa kompozitok számos elméleti kérdésének tisztázása érdekében. Vizsgálták a fa nedvességtartalmának hatását a polimerizáció lefutására /B.95, 96, 124, 255, 362/ és az ojtásos kopolimerizáció mértékére /B 74, 75, 76, 196/. Vizsgálták egyéb poláris reagensek hatását is a fában lefolyó polimerizációban /B.200, 254/. Mindezekben a kísérletekben különféle vinilmonomereket polimerizáltak és kopolimerizáltak a fában. Kimutatták, hogy a fában felitatott vinilmonomerek gyorsabban polimerizálnak mint fa nélkül, /egyébként azonos körülmények között/ /B.256, 335/, és ezen belül pedig a polimerizáció gyorsabb a sejtfalban mint a sejttöregben /B.197, 454/. Nemcsak vinilmonomerekkel, hanem etilénoxidokkal is módosították a fát /B.195/. Vizsgálták a kapott kompozit rendszerek fizikai-mechanikai tulajdonságait /B.198, 199, 224, 225, 338, 417, 418, 453, 470/ és dimenzióstabilitását /B.77, 78, 223/. Kimutatták, hogy abszolút dimenzióstabilitást a nedvességgel szemben a fa-műanyag kompozittól sem várhatunk /B.78/.

Ez az iskola fejtette ki, hogy a fa önmagában is térhálós makromolekuláris rendszer, amely egymásbahatoló /interpenetrating/ szövevényből áll /B.257, 455/. A szintetikus ojtott oldalláncot izolálva a természetes polimertől, vizsgálták annak molekulatömeg-eloszlását /B 363, 364/. Ujabban többfunkciós akrilátokat kopolimerizálva a fában sztirollal,

különlegesen ütésálló kompozit rendszereket állítottak elő /B.453/. Ezen felül számos, elméleti jelentőségű kérdést boncoltak a fa kémiai módosításának elméleti aspektusait tárgyaló konferenciájukon a közelmúltban /B.454-466/.

Legújabb közleményeikben egyre mélyebb betekintést kaptunk a fában lefolyó monomer-szorpcióról, a poláris komponensek hatásáról /B.493, 495, 539, 541, 545, 545, 546, 553/. Ujra tanulmány tárgyává tették a sugárzás hatását a fára /B.535, 536, 537, 538/.

Az európai szocialista országok közül korábban Csehszlovákia volt igen aktív a fa-műanyag kompozitok kutatásában, egyrészt a Bratislavai Műegyetem és a helyi Faipari Kutató együttműködésben /B.14, 129, 177-187, 217, 287, 288, 327, 328, 382/, másrészt a Prágai Izotóp Intézet keretében /B.40, 41, 60, 80, 81, 128, 156, 157, 218, 219, 220, 286, 326, 430/. A magyarországi kutatások főleg a budapesti Műanyagipari Kutató Intézet irányításával, illetve közreműködésével készültek /B.1, 27, 57, 108, 216, 282, 409, 410, 411, 432, 433, 434, 465, 466, 467, 482, 505, 508, 509, 550, 563/, de folytak ilyen munkák a Soproni Erdészeti és Faipari Egyetemen is /B.188, 247/.

Kutatták a fa-műanyag kompozitok témáját az NDK-ban /B.176, 214, 244, 281/ és Bulgáriában is /B.357, 358, 359/.

A közép-európai országok közül az elmúlt időszakban e témában a legtevékenyebb Lengyelország volt. A Poznan-i Mezőgazdasági Akadémiai Fatachnológiai Tanszéken, prof.LAWNICZAK M. vezetésével az elmúlt évtizedben több mint félszáz tanulmány, disszertáció és szakcikk készült el a műanyaggal impregnált fa kompozitok témájában. Ez az iskola kezdettől fogva nem sugárzással, hanem termikusan aktivált kémiai iniciátorokkal indította a polimerizációt a fában. /B.99, 131, 135, 140, 159, 160, 222, 248-252, 261, 289, 290/.

Az alkalmazási lehetőségeket elsősorban a mezőgazdasági épületek és vasuti közlekedés területén kutatják /istállók, teher-vagonok, vasuti talpfák /B.329-333, 353, 354, 355, 416, 434, 468/. A LIGNOMER márkanévvel forgalmazott kompozit technológi-

ájának kidolgozására /B.356, 383,/ - és tulajdonságainak felderítésére nagy erőket fordítottak /B.384, 385, 413, 414, 435, 469, 474/.

A LIGNOMER-t gyártó kísérleti üzem 1977 óta működik a POZNAN közeli LASKI-ban, az 1980-as évek közepén pedig már évi 5000 tonnás gyártóüzemet terveztek sztirollal társított tömbfa előállítására termikus-kémiai iniciálású polimerizáció útján /B.353/. Legújabb munkáikban továbbra is a sztirollal, illetve metil-metakriláttal impregnált fa technológiáját, tulajdonságait kutatják. /B.512, 514, 516, 517, 525, 526, 552, 554-559, illetve 522, 524, 562/.

Ausztriában SCHAUDY, PROKSCH és munkatársai többkomponensű vinilmonomer rendszereket alkalmaznak fa-impregnálás céljára, /B.2, 37, 51, 63, 87, 154, 213, 245, 246, 323, 351, 377, 378, 408, 429, 486/. E kutatócsoport kezdettől fogva a fa dimenzióstabilitásának megjavítását tekintette fő feladatának. Mivel a fa nedvességfelvétele a sejtfalban és a sejtfal-közi interfibrilláris terekben polárisan kötődő víz felvételével kapcsolatos, régóta kitűzött cél olyan monomerrendszer alkalmazása, amely a kapillárisok /lumen/ feltöltésén túlmenően jól duzzasztja a sejtfalat is. Ha ezt a célt a monomerhez adott poláris oldószerek /alkoholok, észterek, éterek, sőt néhány % víz/ hozzáadásával próbálták elérni, akkor gyakran negatív eredményt kaptak: a monomer ugyan bejutott és polimerizált a sejtfalban, ez a /poláris adalékkal fellazított állapotában/ rögzített sejtfal azonban még érzékenyebb lett a későbbi nedvességfelvételre. PROKSCH az apoláris metil-metakriláthoz /MMA/ jelentős mennyiségű akrilnitrilt /AN/ adott, majd a rendszerhez a funkcionalitás és reakcióképesség növelése érdekében maleinsav-anhidridet /MSA/, későbbiekben pedig többfunkciós akrilátokat /etilénglikol-dimetakrilátot, butilénglikol-dimetakrilátot /BGDMA/, trimetilolpropán-trimetakrilátot /TMPTMA/ adagolt. A térhálósító funkcionalitás növelése már nem előnyös egy bizonyos határon túl: TMPTMA adagolással a kompozit törékennyé válik.

A japán kutatásokat a fa-műanyag kompozitok tárgykörében kezdetben a JAERI, a Japán Atomic Energy Research Institute Tokyo-i /Tanakai/ kutatócsoportjában indították /B.43, 48, 49, 50, 65, 66, 67, 68, 69, 94/. Később az egyetemek vették át a témát, a Tokyo University, Dept. Chem. /B.168, 263, 310-314, 344, 367, 444/, a Kyoto University /B.167, 201, 228, 229, 265, 267, 368, 422, 423, 446/, a Shimane University, Fac. Agric. /B.204, 264, 266, 268, 269, 309, 342, 346, 370, 372/ és a Mozioka University Fac. Agric. /B.308, 396, 397/. Korábban aktív volt az Osaka Inst. of Technology /B.9, 10, 42, 230, 231, 232/, ujabban pedig a Hokkaido Forest Prod. Inst.: /B.92, 271, 304, 305, 306, 343, 345, 369, 398, 399, 421, 424, 445/. Számos más japán laboratórium is érdekelt a témában /B.163, 164, 233, 234, 307, 316, 373, 374, 394, 395, 402, 447/. Többek között néhány világhíres japán nagyvállalat is bejelentett szabadalmat fa-műanyag kompozitokra, így a SUMITOMO /B.449/, a MITSUBISHI /B.133, 274, a DAIKEN /B.317, 400, 401/, az ASAHI /B.315/ és a MATSUSHITA Electric Works /B.165, 166, 450, 451/. Mindennek a nagyszámu szabadalom-sokaságnak a színvonala, tudományos eredetisége, szisztematikus feldolgozhatósága és így értéke is meglehetősen hullámzó és vegyes képet mutat. Jelen-tős részük lokális, illetve partikuláris érdekességű, és nem tartalmaz általánosítható tanulságokat.

Összefoglalólag megállapítható, hogy a műanyaggal impregnált fa kompozitok előállítására a sugárkémiai iniciálás technikája új utat nyitott meg több mint két évtizeddel ez-előtt. Az azóta is bőséges szakirodalmi adatok szerint a sugártechnika az esetek többségében a kutatási-fejlesztési munkák fő eszköze maradt e területen. A biomassza újszerű hasznosításának igénye számos jónevű és igen aktív kutatólabort működtet e témakörben, - de a részkérdések módszeres tudományos feldolgozása és az eredmények technológiai alkalmazása még számos lehetőséget nyújt.

Disszertációmban az egyes részkérdések megvitatása során visszatérek az ott felhasznált irodalmi helyek felidézésére.

2.2 Farosttal társított hőre lágyuló műanyagok

A farost és a műanyagok társított rendszerei 80 évesek. Nem sokkal azután, hogy L.H. BAEKELAND századunk első éveiben szabadalmaztatta és gyártani kezdte a fenol-formaldehid gyantákat, rájött, hogy az ilyen kötőanyag szintetikus sajtolómasszák legjobb társító anyaga a faliszt. Hőre keményedő sajtolóanyag rendszerekben azóta is sikerrel alkalmaznak egyre finomabban feltárt cellulóزالapu töltő- és erősítőanyagokat. A farost, facellulóz bővülő választékához, egyre finomabb minőségű fajtáinak kifejlesztéséhez az a gyors fejlődés adta az alapot, amelyet a facellulózt felhasználó papíripar és farostlemezipar ért el az elmúlt időszakban. A 70-es évektől kezdve fokozott figyelem fordul a hőre lágyuló műanyagok töltő- és társítóanyagai, így a cellulóزالapu társítóanyagok iránt is. Az erről szóló rövid áttekintést a mellékletben csatolt "C" bibliográfia tartalmazza.

A hőre lágyuló műanyagok társítása farosttal a PVC, a poliolefinek gyors elterjedésének kezdetén, két-három évtizeddel ezelőtt két fő okból nem volt időszerű, és így nem is jutott túl néhány sikertelen kezdeményezésen. Egyrészt az új hőre lágyuló "ötvözetlen" társítatlan formáival is számos új alkalmazási terület volt könnyen és gyorsan meghódítható. Másrészt csak jóval később, csak az elmúlt másfél évtizedben jelentek meg azok a korszerű, nagyteljesítményű feldolgozógépek, amelyekben a kényes keverő alkatrészek /főleg csigák és hengerek/ konstrukciója lehetővé tette nagyobb ömledékviszkozitású, töltött és erősített hőre lágyuló rendszerek feldolgozását is. Ezelőtt két évtizeddel pl. a PVC alapú száraz porkeverékek extrúziója, fröccsöntése nem volt műszakilag megoldható. A talkummal vagy vágott üvegrosttal társított polipropilén fröccsöntése vagy fuvása is csak a hetvenes évek óta megjelent technológiával és gépekkel valósítható meg gazdaságos termelékenységgel.

A cellulóزالapu rostok és hőre lágyuló műanyagok társított rendszeréről számos általános jellegű publikáció jelent meg /C.1, 7, 12, 67, 72, 73, 82, 84, 90, 96, 100/.

A farost alkalmazása hőre lágyuló műanyagokban kezdet-től fogva gyakorlati, technológiai fejlesztési munka, amely az elmúlt 10-12 évben több mint félszáz szabadalmat eredményezett /C.8-11, 13-15, 18-21, 23, 25, 35, 37-41, 43-47, 49-59, 62, 74-77, 85-88, 91-95, 97, 103-105, 108/. Adagolták a farostot PVC-hez /C.21, 24, 25, 30, 43, 50, 55, 57, 64, 101, 102/, lágyított PVC-hez /C.25, 38, 55/. Társították a farostot és a polisztirolt /C.14, 19, 20, 24, 65, 86/. Több tanulmány és szabadalom jelent meg a farost társításáról poliolefinekkel /C.9, 24, 63, 68/, ezen belül polietilénnel /C.11, 13, 18, 44, 50, 64, 97/, térhálós polietilénnel /C.98/ és ujabban sokféle változatban a polipropilénnel /C.26, 37, 42, 45, 46, 52, 53, 54, 56, 58, 62, 74, 77, 86, 87, 91, 95, 105, 107, 108, 109/. Még a polikapolaktám is társítható a farosttal /C.104/.

E munkák egy részében különféle csusztatókat és egyéb, feldolgozást segítő adalékokat /"processing-aids"/ adagoltak a farost mellett /C. 118, 124/. Így pl. a PP-farost kompozithoz a bekeverés során adagoltak kevés ataktikus PP-t /C. 47, 53, 54, 88/ MgO-t és Mg-sztearátot /C.13, 62/ Ca-sztearátot /C.58/, sztearinsavat /C.94/, a PVC-farost kompozithoz adtak klórparaffint /C.38, 43/ és klórozott PVC-t is /C. 49/.

A farosttal való társítás során is nagy jelentőségű lehet az az irányzat a töltött/erősített poliolefinok fejlesztésében, hogy ezekben elasztomer jellegű adalékot alkalmaznak /C.127, 129, 130/. A beágyazó, rugalmas tapadásközvetítő adalék mellett speciális tenzidek hozzáadásával csökkenteni lehet a poliolefin matrix és a töltő/erősítő anyag közötti határfelületi feszültséget, ami szintén jótékony hatású a kompozit feldolgozhatóságára és tulajdonságaira /C.113-116/. Rugalmas beágyazó anyagként alkalmaztak farost-polisztirol kompozitban SBR szintetikus kaucsukot /C.14/, farost-PVC kompozitban vinilklorid-vinilacetát kopolimert /C.59/, vagy etilén-vinilacetát kopolimert /C.50/, PP-farost kompozitban ABS kopolimert /C.52/ ill. butilén-sztirol kopolimert /C.56/.

A feldolgozási technológia oldaláról közelítő szabadalmak /C.23, 35, 46, 57, 77, 92, 95/ szerint a farost és a hőre lágyuló műanyagok eredményes társításában a legfontosabb a megfelelő homogenitást biztosító és megfelelő hőmérsékleten történő kompaundálás, szükség esetén a gyurás, vagy előgranulálás az extrúzió vagy a kalanderezés előtt. Ujabban kitűnő, vékony rétegekből álló laminált rendszereket alakítanak ki farostot is tartalmazó hőre-lágyulókból /C.28, 91, 93/. Megfelelő hajtóanyag felhasználásával 10-50 % farostot tartalmazó habosított polietilén lemezek is előállíthatók /C.76/.

A szintetikus polimer matrix és a természetes polimer vázanyag, a farost közötti legbensősebb kapcsolat a kémiai kötéstől várható. A cellulózrostok ojtásos kopolimerizációjáról szóló szakirodalom könyvtárnyi: ez a téma éveken át alap kutatás jellegű tanulmányok és konferenciák sokaságát foglalkoztatta, elsősorban a természetes szálak előnyös módosításának céljával /C.2-6, 123/. A társítóanyagként felhasználható fārostot ojtották metilmetakriláttal /C.8, 16, 17/, sztirolal /C.5, 36, 70, 71, 75, 80/, sztirol-metilmetakrilát kopolimerrel /C.15/ divinilbenzolt is tartalmazó sztirol-metilmetakrilát kopolimerrel /C.10/ és akrilnitrillel /C.32/. A cellulózrost, illetve farost ojtásos kopolimerizációjának indításához alkalmaztak gamma sugárzást /C.5, 34, 69, 79/ és UV sugárzást is /C.16/. Polipropilénhez adagoltak olyan farostot, amelyet előzetesen etilén gáz közegű mikrohullámu plazma-generátorban sugároztak be /C.26/ és azt tapasztalták, hogy ez az előkezelés hatékonyan megnöveli az adhéziót. Hasonló céllal, műanyagok töltőanyagaként /fillers, extenders/ való felhasználásra keményítőt is ojtottak vinilmonomerekkel /C.60, 61, 66/. Sugáriniciált reakcióban ojtottak sztirolt, sztirol-akrilnitril kopolimert rizs maghéjra és szalmára /C.69/.

A sugáriniciált kémiai reakcióban tehát jó esély van arra, hogy a farostból és szintetikus polimerből álló kompozit elemeket kémiai kapcsolatba hozzuk.

2.3 Egyéb, cellulóزالapu naturrostok műanyag kompozitban

Az előző 2.2. fejezetben áttekintett farost-műanyag kompozitfejlesztési munkák a legutóbbi években kiszélesedtek, tovább folytatódtak az egyéb, természetes eredetű, cellulóزالapu rostok műanyagipari felhasználásának irányában /D.1-37/. E témakör kutatásában különösen a dus vegetációju trópusi klímájú fejlődő országok érdekeltek, ahol számos olyan növényi rostanyag terem, amelyek hasznosíthatóságát az eddigi gyakorlat is bizonyította. Ezek sokszor félvadon termő, vagy melléktermék jellegű rostanyagok, mint a kókuszrost, a juta, a rami, a szizal, a pálmарost, a raffia, stb. Jelentős mennyiségben keletkező melléktermék a cukornád kilugozott rostja: a bagasse.

A kókuszrost a "Cocos nucifera L." fafajta, a kókuszpálma termésén, a kókuszdió kérgén lévő durva rostos, hancsszerű anyag /kókuszhaj, coconut hair, coir/, amelyből a világon évenként 3-4 millió tonna terem, főleg a Fülöp-szigeteken, Sri-Lanka-ban és Indiában. Egy korai japán szabadalom szerint /D.2/ kókuszrostból és kókuszhéj-őrleményből jó kompozit lemezeket lehet sajtolni, ha kötőanyagként sztirolból, metilmetakrilátból és kevés divinilbenzoból álló keveréket alkalmaznak. A kókuszrostból rápermetezett latex kötőanyaggal régóta készítenek "gumirozott afrik" lemezeket ülő és fekvőbutorok kárpitozására, burkolásra és csomagolásra, esetleg égésgátló kivitelben. Hazánkban a TAURUS nyiregyházi gyára évenként több száz tonna ilyen PALMAFRÍK lemezt készít. Készítenek kompozit lemezeket kókuszrostból és fenolgyantából, polietilén-szálból nemezett szerkezettel, sajtolva. Polivinilacetát diszperziót vittek fel sisal, henequen és pálmарostrá /D.7/, e kötőanyaggal rostpaplant készítettek, majd szárítás után az üvegszál as poliészterhez hasonló laminált rendszereket gyártottak belőle. Azért, hogy a kókuszrosttal készített poliészter kompozitban a rost jól nedvesedő és egyuttal elektromosan árnyékoló hatásu is legyen, egy indiai kutatócsoport előbb vékony /150-500 nm/ rézbevonatot alakított ki a kókuszrost felületén /D.10/. A nedvesíthetőséget a kókuszrost lugos előkezelése is megjavítja /D.17/.

A juta rostjával is kísérleteznek, hogy vázerősítéses műanyagokban az üvegszálat részben ezzel helyettesítsék. /D.6, 9, 11, 13, 19, 21, 22, 23, 24, 26, 33/. A legújabb fejlesztések szerint a juta kitűnően alkalmazható, és az üvegszálak kompozitoknál könnyebb súlyú terméket ad, ha megfelelő /textilipari/ technológiával előbb nemezelt paplant /random mat/ készítenek belőle /D.27/.

Sikerrel alkalmaztak raffiát, kukoricacsutka őrleményt is műanyagipari társítóanyagként /D.4/. Ez utóbbi a hőre lágyuló műanyagokban a szerzők szerint nagyobb méretpontosságot, jobb hangszigetelő tulajdonságokat és esztétikus felületet biztosít.

Műanyagipari társítóanyagként való alkalmazás céljából sugárzásos iniciálással vinilmonomereket ojtottak rizs maghéjra és a rizsszalmára is /D.1/. A gabonaszalmát alkalmazták poliészter kompozitokban /D.18/ és a fával összehasonlítható, könnyű súlyú terméket kaptak. Különös figyelem fordul újabban a cukornád kilugozott rostos hulladékanyagának, a bagasse-nak alkalmazására kompozitokban /D.5, 8, 11, 12, 14, 16/. A kötőanyagok között van fenolgyanta, hőre lágyuló, sőt keménygumi is /D.5, 8/. A jobb feldolgozhatóság céljából a bagasse vinilmonomerekkel ojtásos kopolimerizációba vihető /D.12/. Ez az ojtás megvalósítható homogén folyadékfázisban, monomer emulzióban, sőt monomer gőzben is /D.16/.

Jelen disszertációban fiatal nigériai ösztöndíjas kollégával együtt végzett kísérleteimről számolok be, melyet besugárzott és egyéb módon előkezelt kókuszrosttal végeztünk különféle műanyag kompozitokban /D.15, 30, 35, 37/.

2.4 Korszerű műanyagbevonatu faforgácslapok gyártása elektronkezeléssel

A fa és a műanyagok társított rendszerei közül a legújabb az a helyben polimerizált műanyagbevonatu /lamináris/ kompozit, amelyet faforgács, illetve farost alapú agglomerát lapok felületi elektronkezelése útján gyártanak. A kisenergiájú /150-300 kV/ elektronsugárzás korlátozott behatolási mélysége

/kb. 100-400 g/m², ami egységnyi sűrűségű anyagban 100-400 mikron rétegvastagságot jelent/ - éppen ilyen felületkezelésekre alkalmas. Az elektrongyorsítók /Electron Beam Machines, EB-gépek/ leggyorsabban szaporodó, fiatalabb generációja e tartományban jól megoldható olyan saját védőburkolattal rendelkezik /self-shielded/, amely lehetővé teszi, hogy ezeket az elektronszóró gépeket minden különösebb sugárvédelem nélkül - tehát épített betonfal, külön helyiség nélkül - közvetlenül a gyártósorokon felhasználják /E 1/.

A kisenergiájú elektronszórással történő kompozitgyártás alapelve már korán ismertté vált /E 2/. Az első nagykapacitású gyártósor 1973 óta működik a hollandiai SVEDEX cégnél /E.3/. Ez a gépsor agglomerát lapok kétoldali borítózására és élkezelésére is alkalmas, kapacitása 1,7 millió m²/év. A 42 m/perc átfutási sebességű görgősoron 3 ELECTROCURE típusu, kisenergiájú EB gép működik, egy az alapozóréteget kezeli, kettő pedig a fedőréteget.

A következő 2-3 évben újabb ilyen elektronkezeléssel működő gépsorok léptek működésbe a BERGAMO cégnél Braziliában, a BRUYNZEEL /holland tulajdonu/ cégnél az NSZK-ban, a PARISOT cégnél Franciaországban és az EITAI SANGYO cégnél Japánban /E.4, 5, 6/. A nyolcvanas évek elején már három ilyen faipari elektronkezelő sorról adtak hírt a Szovjetunióból is /E.7/. Mindhárom gépsor szovjet elektrongyorsítóval működik. Az egyik egy 0,7 MeV-es 10 mA elektron áramu ELECTRON III. alkalmazásával 20 m/perc sebességgel kezel max. 1000 mm szélességű faalap paneleket kísérleti üzemben. A másik ilyen szovjet gépsor már ipari mennyiségben gyárt évi 300.000 m² felületkezelt butorlapot egy olyan 0,5 MeV-es 50 mA /össz-/elektron áramu AURORA gyorsítóval, amely egy transzformátorról 3 elektronnyalábot táplál. A panelméretek: max. 800x550x25 mm, a futószalag sebessége 10 m/perc. A harmadik szovjet gépsor 0,375 MeV-es 100 mA /össz-/elektronáramu EOL gyorsítóval dolgozik, szintén 3 EB fejjel. A lapméret itt max. 900x2000 mm, pályasebesség 15 m/perc. E gépsor éves kapacitása 990.000 m² faalapú kompozit panel.

A nyolcvanas évek leggyorsabban terjedő, saját védőburkolatu elektrongyorsító tipusa a lineáris katódos ELECTRO-CURTAIN. A világon 1987-ben működő kb. 320 db 300 MeV alatti gyorsítóból kb. 250 db ilyen /E.23/. E gyorsítók a papir-, fa-, fém- és műanyag felületkezelés számos területén beváltak. Egy sikeres faipari bevonósoron egyetlen ilyen ELECTRO-CURTAIN /0,225 MeV, 90 mA/ térhálósítja egytized másodperc alatt a több rétegből felépített bevonatot egy olyan kompozit rendszeren, amely forgácslapból, azt részben itató alapozóbevonatból, a felett dekoratív papirosból és végül egy nagyreaktivitású fedőrétegből áll. A gépsor teljesítménye 1.500.000 m²/év, az 1,35x2,55 m²-es panelek átfutási sebessége 60 m/perc /E.8/.

A lamináris szerkezetű fa műanyag kompozitok szakirodalmában bár gyorsan szaporodó /El-22/, mégis számos kérdést hagy nyitva. Alig van szisztematikusan feldolgozott, illetve feldolgozható adat az itt szükséges nagyreaktivitású bevonatrendszerek összetételéről az összetevők reakciókészségének függésében. Tisztázatlan a bevonatkezelés hatékonyságának függése az iniciálási sebességtől és a gyártási technológia egyéb fontos paramétereitől. Hazánkban 1987-ben a Szombathelyi FALCO Fagazdasági Kombinátban üzemszerűen induló ilyen kompozitgyártás fejlesztési kutatásában jelenleg e kérdésekkel foglalkozunk /E.15, 21/.

3. Kisérleti módszerek

3.1 A vinilpolimerekkel társított fa előállításának kémiai vizsgálata

Disszertációmban vizsgáltam a vinilmonomerek polimerizációjának kinetikáját a fában, elsősorban az inhibíció és a retardáció szempontjából: abból a technológiai fontosságu szempontból, hogy a fa természetes komponensei mennyiben befolyásolják a fa rostjai között lefolyó gyökös láncreakciót. E vizsgálatokat kiterjesztettem többkomponensű monomerrendszerek kopolimerizációjára és oligomert is tartalmazó, térhálósítható rendszerek kopolimerizációjára.

Vizsgáltam a polimerizáció sebességét a technikailag hasznosítható tartományban, az iniciálási sebességgel összefüggésben.

E jelenségek értékelése céljából mértem az exoterm vinilpolimerizáció hőeffektusát a különféle kompozit rendszerekben, matematikailag kifejtve a hőmérséklet-változás és a konverzió exakt összefüggését a gyorsulva gélesedő és mérhető hődisszipációt mutató reális rendszerekben.

3.2 A vinilpolimerekkel társított fa előállításának technológiai kutatása

Modell berendezést építettem vinilpolimerrel társított faanyagok előállítási technológiájának kidolgozására. A berendezés alkalmas volt a technológiai paraméterek hatásának /az impregnálás nyomásviszonyai, hőmérséklete, ideje, a polimerizáció iniciálási sebessége, hőmérséklete és nyomása, ciklusideje, stb./ kimérésére és egyéb technikai részletkérdések /folyamatvezetés, tisztítás, karbantartás, stb./ kidolgozására, illetve felderítésére.

E modell-berendezésben kg-os tételben készült minták, illetve próbatestek alkalmasak voltak az új kompozitok legfontosabb fizikai-mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára és értékelésére.

A modell-berendezés tapasztalatai alapján - szakértőként külföldön végzett munkám során - évi 50 to kapacitású kísérleti üzemet építettem fel térhálós szintetikus polimerrel társított különféle faanyagok előállítására ^{60}Co gamma sugárzásos iniciálással.

A műanyaggal impregnált hazai és trópusi fafajták kísérleti üzemi gyártásából származó anyaggal elsősorban építőipari alkalmazási kísérleteket végeztem. A sikeresen feltárt alkalmazási területeken /padlóburkolat, beton-zsaluzó panel/ túlmenően számos potenciális alkalmazási terület adódik az épületasztalos iparban, a sportszer-, játék- és hangszergyártásban, a belsőépítészetben, stb.

3.3 Farosttal társított hőre lágyuló műanyag rendszerek vizsgálata

A műanyagkémia módszereivel, ill. sugárkezelési technikával megpróbáltam befolyásolni a hőre lágyuló matrix és a szálerősítésnek tekintett farost közötti kapcsolódást. E kompozitok legfontosabb gyakorlati jellemzőjét, termoplasztikus feldolgozhatóságát az ömledék-plasztográfia /gyurókamrában végzett nyomatékmérés/ módszerével minősítettem.

Értékeltem a hőre lágyuló műanyag farost kompozitok fizikai-mechanikai és termikus tulajdonságait, majd modelleztem a hővel történő reverzibilis formaadás technológiáját /feldolgozás hengerszéken, présen, extruderen/.

3.4 Egyéb természetes polimerrosttal társított műanyagok vizsgálata

A természetes eredetű polimerrostok közül a kókuszdió-rost jól társítható hőre keményedő műanyagokkal, pl. a poliészter kötőanyagú szálerősítéses műanyag sajtolóanyagokkal /"Premix" BMC és "Prepreg" SMC/. E sajtolóanyagokban az üvegszálat részben kókuszrosttal helyettesítettem.

A vágott kókuszrostot hőre lágyuló műanyagokban is alkalmaztam. A polipropilén, illetve a lágyított és kemény PVC mint matrix és a vágott kókuszrost mint szálerősítés közötti kapcsolat megvalósítása érdekében a kókuszroston előzetes gamma besugárzást, és egyidejűleg térhálósítóként többfunkciós oligomer adalékot alkalmaztam. Az ömledék tulajdonságokat itt is plastográf-fal, a mechanikai tulajdonságokat egyebek között dinamikus mechanikai analízissel /DMA/ mértem.

3.5 Korszerű műanyagbevonattal készült elektronkezelte agglomerát lapok kutatása és fejlesztése

Kezdetől fogva nyilvánvaló volt, hogy a csucstechnikának számítható eljárás hazai bevezetéséhez a technológiai gépsort legcélszerűbb egy fejlett országból beszerezni. Az elektronszórásos felületkezelési eljárás meghonosításának kulcskérdése viszont az, hogy ki tudunk-e fejleszteni hazai alapokon - legalább részleges hazai szintézissel - olyan bevonatrendszereket, amelyekkel az eljárás beindulása után függetleníthetjük magunkat a monopolhelyzetű bevonóanyag-szállítóktól? A hazai kutatási-fejlesztési munka módszere és célja a következő területekre irányult:

- meg kell határozni az elektronszórással térhálósítható korszerű felületbevonó anyagok fő összetevőit /analízis/, és fel kell készülni a különböző alkalmazási területekhez eltérő összetételben összeállítandó recepturák kidolgozására /"formulázás"/;
- az összetevők két fő csoportja /oligomerek, monomerek/ feltérképezése után ki kell dolgozni a kis tételekben is gazdaságosan gyártható reaktív oligomerek szintézisét, majd
- a saját, hazai alapanyagok felhasználásával készült bevonatrendszerek alkalmazásával modellezni kell a technológia legfontosabb paramétereinek hatását, és a kapott funkcionális tulajdonságokat,
- és végül: gondos minőségellenőrzés mellett be kell vezetni a hazai bevonóanyagot a nagyüzemi gyártásba.

A munkatársaimmal együtt e területen végzett - és ma is folytatódó - munkából e disszertációban elsősorban nem az analízis és nem a szintézis, és nyilvánvalóan nem a "know-how" jellegű recepturális adatokból, hanem a technológiai modellezés kutatási-fejlesztési eredményeiből szeretnék néhány jellemző részt bemutatni.

Az elektronszórásos felületkezelés modellezése során vizsgáltuk:

- az oligomer reaktivitásának hatását,
 - a monomer partner funkcionalitásának hatását,
 - az elektronkezelés dózisének hatását és az
 - inert atmoszféra maradék oxigéntartalmának hatását
- a felületkezelés hatékonyságára, a konverzióra.

3.6 A vizsgálati módszerekről általában

A disszertáció végső soron a sugárkémiai technológiai fejlesztést kívánja szolgálni a természetes és mesterséges polimerek kompozitjainak körülhatárolt területén. Mint általános módszert, gamma- és elektronsugárzást alkalmaztam a polimerizációs láncreakciók kiváltására.

A felhasznált gamma sugárforrások a következők voltak:

- Müanyagipari Kutató Intézet /MÜKI/ 1000 curies $/3,7 \cdot 10^{13} \text{ Bq}/$
 ^{60}Co sugárforrása,
- a Caracas-i Inst. Venezolano de Investigaciones Cientificas 7000 curies $/0,26 \text{ PBq}/$ panoramikus ^{60}Co sugárforrása,
- a fenti IVIC-ben közvetlenül a fa-műanyag kísérleti üzem céljára felépített 50 kcuries $/1,85 \text{ PBq}/$, vízmedencébe telepített ^{60}Co forrása,
- az MTA Izotóp Intézetének K 120-a jelű 100 kcuries $/3,7 \text{ PBq}/$
 ^{60}Co sugárforrása.

Az elektronszórásos kutatási témában egyrészt a MÜKI 2,0 MeV-es, $180 \mu \text{ A}$ elektronáramu, 30 cm szélességben pásztázott Van de Graaff elektrongyorsítóját, másrészt a FALCO Fagazdasági Kombinát /Szombathely/ POLYMER-PHYSIK /Tübingen, NSZK/

gyártmányu két elektrongyorsítóját használtam, mindkettő 250 kV-os gyorsítófeszültségű, max. 120 mA elektronáramu, 130 cm szélességben pásztázott.

A fentiekben érintett vizsgálati módszereken /hődetektálásos inhibíció- és retardációmérés, Brabender plasztográfia, stb./ tulmenően alkalmaztam

- a mechanikai vizsgálatok hagyományos módszereit /szakítás, hajlítás, nyomás, stb./ elektronikus anyagvizsgálógépen /INSTRON 1195/;
- dinamikus mechanikai vizsgálati módszereket /DMA Du Pont készüléken/, ütve-szakítás CEAST Fractoscope-on, kúszás-vizsgálatok "Multirelax" készüléken,
- a polimer rendszerek termikus vizsgálatának hagyományos és újabb módszereit /MFI, HDT, Vicat, DTA, DTG, TG, stb./,
- az elektronkezeléssel térhálósítható bevonatok minősítésére nagynyomásu folyadékkromatográfiát /GILSON gyártmányu HPLC/ és hagyományos bevonat-vizsgáló módszereket /ERICHSEN-féle keménység mérők, stb.

4. A fában lefolyó vinilpolimerizáció kémiai jellegzetességei

A vinilpolimerizáció, mint gyökös mechanizmusú láncreakció kémiai kinetikája és mechanizmusa - nem kis részben hazánk e témán dolgozó iskoláinak eredményei alapján - ma már igen sok részletében alaposan tisztázott folyamat.

A fa bonyolult, sok tekintetben szinte felderithetetlenül szabálytalan polimerrendszerében, ebben a sajátos biomasszában mesterséges uton lefolytatandó gyökös láncreakcióról bármiféle kinetikai adat kimérése - nyilvánvalóan hálátlan feladat. Nem véletlen, hogy az ilyen kompozitrendszerek előállítását vizsgáló nagyszámu tanulmányból /B szakirodalmi lista/ meglehetősen kevés vállalkozott erre. Ugy tűnik, hogy abban a versengő igyekezetben, hogy minél többféle polimerrendszert próbáljanak ki, minél változatosabb összetételben, egyre több fafajtaival való társításban - háttérbe szorult az alapkérdés: hogyan módosul a /mesterséges/ polimerizáció lefutása a fában, egyáltalán fennállnak-e a gyökös láncreakciók alapvető összefüggései a fa természetes polimerrendszerében? E kérdés felderítése pedig nélkülözhetetlen a megvalósítandó kémiai technológia kontrollált levezetéséhez, kézbentartásához, szabályozásához.

Munkámban éppen a technológiai cél szem előtt tartásával azt vizsgáltam, hogyan változik a vinilmonomerek homopolimerizációja, kopolimerizációja, illetve az oligomereket is tartalmazó többfunkciós rendszerek térhálós kopolimerizációja a fában, mint matrixban? Hogyan változik e folyamatok sebessége az iniciálás sebességének függvényében, illetve hogyan változik a teljes konverzióhoz szükséges polimerizációs idő /- és a kezelési dózis -/ a különféle iniciálási sebességek alkalmazása során? Zavarják-e, és ha igen, milyen mértékben e gyökös láncreakciót a fa természetes összetevői, az aromás szerkezetű lignin és az egyéb komponensek, pl. az extraktanyagok? E kérdések megválaszolásához mindenekelőtt alkalmas módszert kellett kidolgoznunk a polimerizáció előrehaladásának követésére a fában.

4.1 A fában lefolyó polimerizáció nyomonkövetése

A szakirodalom közleményeinek tulnyomó többségében a monomerek konverzióját a fában sulyméréssel követték. Pešek /B.128/ a polimeresedő fa-műanyag kompozit keménységének növekedésével is jó korrelációt talált a monomer-átalakulással, ez a felületi módszer azonban mégis sok hibaforrást tartalmazhat.

Egy újabb munkában /B.452/ a fában elnyelt monomer polimerizációját dinamikus mechanikai analizissel, a mechanikai csillapítás mérésével követték nyomon. Korábbi vizsgálatunk szerint /B.108/ a dielektromos spektroszkópia is felhasználható a polimeresedés detektálására a fában, annak alapján, hogy a konverzió előrehaladása során a keletkező polimerrendszer T_g üveges átalakulási hőmérséklete egyre magasabb. Az erről a módszerről szóló publikációnk teljes szövegét a melléklet tartalmazza /B.108/, 1. 2. melléklet 6. cikke/.

A jelen disszertációban az e tárgykörben közölt tanulmányaimból szemelvényként az exoterm reakcióhő nyomonkövetésének és egzakt matematikai számításbavételének módszerét mutatom be részleteiben, - mint a fában lefolyó vinilpolimerizáció mérésének célszerű módszerét. /B.409, 410, 1. 2. melléklet 10. és 11. cikke/.

A vinilmonomerek és a reaktív oligomerek kopolimerizációjának exoterm hőeffektusa az alapja a telítetlen poliészterek /UP/ reaktivitásának mérésére szolgáló jól ismert szabványoknak is /A.17/.

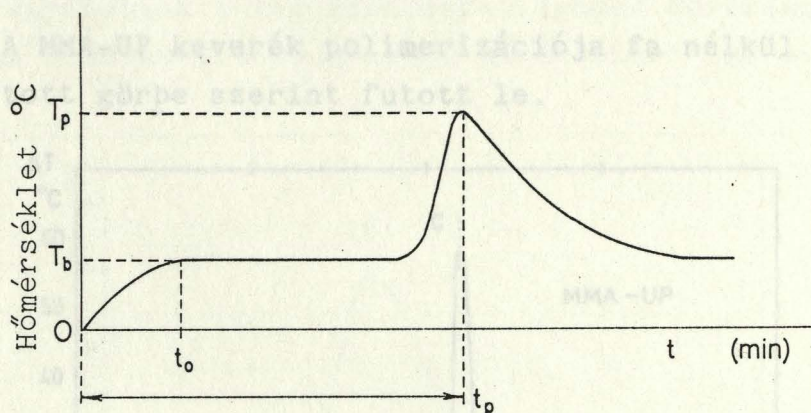
Lényegében a következő eljárást alkalmazzák ezekben a szabványokban: rögzített mennyiségű iniciált gyantából /100 g UP-ban 1 g benzoilperoxid oldva/ aliquot részt /10 g/ termosztátban /80°C/ kopolimerizálnak, miközben a minta közepének hőmérsékletét folyamatosan regisztrálják. A hőmérséklet-idő görbéből a következő adatokat számítják ki:

- a/ "gélesedési idő" /a görbe 65° és 90° közötti szakasza, percben/

b/ exoterm csúcshőmérséklet $/150^{\circ}$ körül/

c/ kezelési-, vagy kikeményedési idő $/\text{"curing time"}/$, amelyet a görbe 65°C és a csúcshőmérséklet közti szakaszának időtartamával definiálnak.

A vinilmonomerek polimerizációja a fában ezekhez a szabványos gélesedési görbékhez hasonló hőmérséklet-változásokat okoz. A módszert alkalmazták a kémiai iniciátorokkal indított polimerizációra a fában $/\text{B.106}/$ és a sugárkémiai iniciálású fa-műanyag kompozitokra is $/\text{B.126,130}/$, azonban a görbék pontosabb értelmezésére általában nem vállalkoztak. Meyer $/\text{B.277}/$ az említett $/\text{A.17}/$ szabványok nyomán az exoterm görbét a következőképp magyarázza $/\text{lásd 1. ábra}/$:



1. ábra

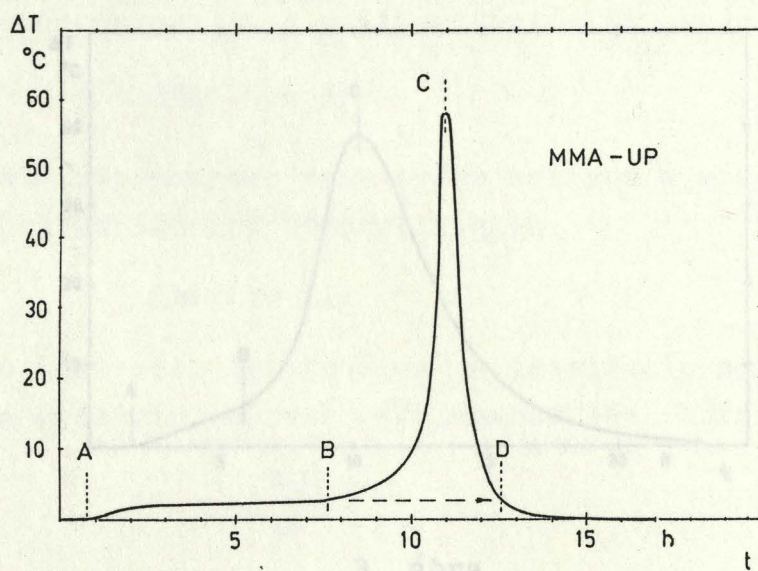
Tipikus hőmérséklet-idő összefüggés a vinilmonomerek fában lefolyó polimerizációja során Meyer $/\text{B.277}/$ szerint.

$0 \rightarrow t_0$ időtartam szükséges a hőmérséklet kiegyenlítéshez a minta és a termosztát hőmérséklete $/T_b/$ között. Az állandó hőmérséklet időtartománya $/t_0 \rightarrow t_p/$ indukciós periódust jelöl, amely alatt az iniciátorból keletkező szabad gyökök az inhibitorokat elfogyasztják. Amikor az inhibitorok elfogytak a rendszerből, megindul a polimerizáció és vele a hőmérsékletemelkedés, majd a folyamat lényegében teljessé válik a csúcshőmérsékleten $/\text{B.277}/$.

Nagyszámu ilyen típusu méréseink során /B.149, 216, 282, 352, 409-411, 433, 434, 466, 467/ azt találtuk, hogy a fában lefolyó vinilpolimerizáció gyakran széles hőmérsékleti maximumgörbéket eredményez, és a fenti, egyszerűsített módszer igen nagy hibával járó értékeléshez vezethet. A hőmérsékletkövetési módszer eredményes alkalmazásához a teljes konverzió idejének meghatározása céljából pontosabb matematikai leírásra van szükség.

E matematikai kifejtéshez tiszta metilmetakrilát és telítetlen poliészter 4:1 tömegarányu keverékét vettük modellként, amelyet önmagában /N₂ atmoszférában/, illetve fában felitattva polimerizáltunk, szobahőmérsékleten indított, reprodukálható hő-disszipációt biztosító mintatartóban /PE hab-tömbben/ 780 Gy/h dózisteljesítményű gamma sugárzással. /Az egyéb kísérleti paramétereket B.409 publikációnk tartalmazza/.

A MMA-UP keverék polimerizációja fa nélkül a 2. ábrán bemutatott görbe szerint futott le.



2. ábra

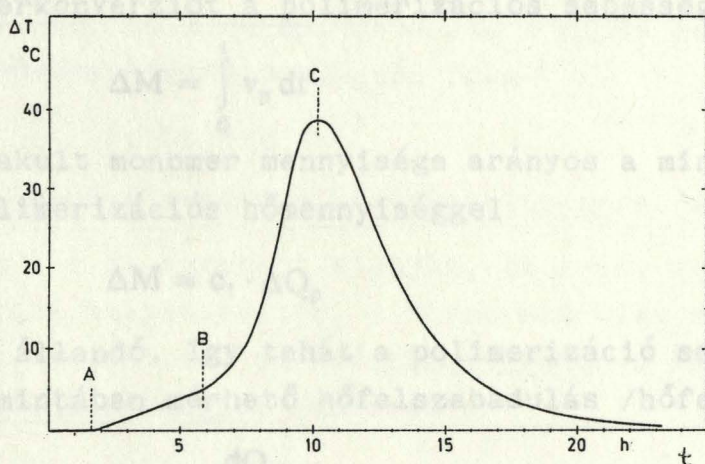
Metilmetakrilát és telítetlen poliészter /MMA:UP 4:1/ gyantakeverék sugárzásos polimerizációjának exoterm hőeffektusa. /20 g-os minta felmelegedése a besugárzási idő függvényében. Dózisteljesítmény: 780 Gy/h, kiindulási hőmérséklet: 22°C/

A 2. ábrán 4 szakasz különböztethető meg. Az "A" pontig nem indult exoterm reakció. /A kis intenzitású

sugárzás fizikai energiaközlése a számíthatóval egybehangzóan, a mérés szerint is elhanyagolható/. Az "A" és "B" pontok között a megindult reakció gyakorlatilag állandó hőmérsékletkülönbséget eredményez a rendszer és környezete között. E tartományban /A - B/ a hőfelszabadulás és a hőleadás közelítőleg egyensúlyban van.

Ez az egyensúly a "B" pontnál megbomlik, itt rohamos hőfelszabadulás, viharos láncreakció indul /"gél effektus" Tromsdorff effektus/. A "C" pont e reakció maximális sebességét mutatja. A reakciónak ott van vége, ahonnan kezdve a hőmérsékleti görbe már csak a minta hűlését tükrözi. A "B" pontnak megfelelő ΔT hőmérséklet-különbséggel definiálhatunk egy "D" pontot, amelyet ilyen "szük" maximumgörbék esetén /önkéntesen/ tekinthetünk a reakció közelítő végpontjának.

Ugyanennek a vinilmonomer-oligomer keveréknek a reakciója fában azonban eltérő jellegű hőmérsékleti görbét eredményez:



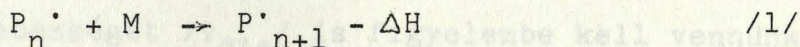
3. ábra

MMA:UP /4:1/ gyantakeverék sugárzásos polimerizációjának exoterm hőeffektusa "Sangre drago" fában. /83 g gyanta, 140 g fában. Egyéb paraméterek: mint a 2. ábrán/.

Az "A" és "C" pontok itt jól definiáltak, a hőmérséklet-emelkedés kezdete és a maximum könnyen meghatározható. A "B" pont azonban már bizonytalan, s a végpont, a "D" helyzete pedig

méginkább az. A fában lefolyó vinilpolimerizáció teljes konverziójához szükséges kezelési idő, illetve sugárdózis pontos megállapításához matematikai meggondolásra van szükség.

A gyökös polimerizáció láncnövekedési lépése exoterm reakció:



ahol: P_n^{\bullet} : növekvő polimer gyök, n lánc hosszúsága

M : monomer

Minden monomeregység addíciója során ΔH energia szabadul fel.

A polimerizáció sebessége v_p egyenlő az egységnyi idő alatt konvertálódó monomermennyiséggel:

$$v_p = \frac{dM}{dt} \quad (2)$$

A monomerkonverziót a polimerizációs sebesség integrálja adja:

$$\Delta M = \int_0^t v_p dt \quad (3)$$

Az átalakult monomer mennyisége arányos a mintában felszabadult polimerizációs hőmennyiséggel

$$\Delta M = c_1 \cdot \Delta Q_p \quad (4)$$

ahol c_1 állandó. Így tehát a polimerizáció sebessége is arányos a mintában mérhető hőfelszabadulás /hőfejlődés/ sebességével

$$v_p = c_1 \frac{dQ_p}{dt} \quad (5)$$

ahol a hőfelszabadulás /evolúció/ sebessége

$$v_{ev} = \frac{dQ_p}{dt} \quad (6)$$

Mint ahogy az közismert, a hőtranszport a hőmérsékletkülönbséggel arányos, és az arányossági tényező itt a fajhőt és a tömeget foglalja magában, vagyis a minta hőkapacitását jelenti.

Következésképp a hőmérsékletkülönbség változásának sebessége a hőcsere sebességével arányos:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = c_2 \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (7)$$

Ha a rendszer nem adiabatikus, akkor a hőeltávozás /disszipáció/ sebességét v_{dis} is figyelembe kell vennünk

$$\frac{d\Delta T}{dt} = c_2 (v_{cv} - v_{dis}) \quad (8)$$

Az 5. és 6. egyenlet alapján a következő kifejezést írhatjuk fel:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = c_2 \left(\frac{1}{c_1} v_p - v_{dis} \right) \quad (9)$$

amelyből átrendezéssel következik:

$$v_p = \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{d\Delta T}{dt} + c_2 \cdot v_{dis} \right) \quad (10)$$

Ez utóbbi egyenletben a $c_2 \cdot v_{dis}$ kifejezést hűlési sebességnek nevezhetjük. Ez a hűlési sebesség a minta és a környezet közötti hőmérsékletkülönbségtől függ:

$$c_2 \cdot v_{dis} = c_3 \cdot \Delta T \quad (11)$$

A c_3 állandó a rendszer hőszigeteltségére jellemző.

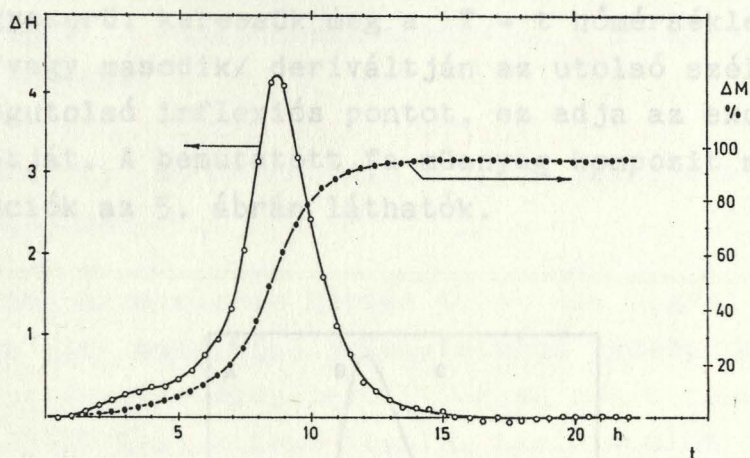
Végül a 3. egyenlet alapján, és a 11. egyenletet a 10. egyenletbe helyettesítve, a következő kifejezést kapjuk a M monomer konverzióra az idő függvényében a regisztrálható hőmérsékletkülönbséggel jellemezve:

$$\Delta M = \frac{c_1}{c_2} \cdot \int_0^t \left(\frac{d\Delta T}{dt} + c_3 \cdot \Delta T \right) dt \quad (12)$$

A c_1 , c_2 , és c_3 állandók a rendszerre vonatkozó polimerizációs hővel, fajhővel és hővezető képességgel állnak szoros kapcsolatban, és elvileg szakirodalmi adatokból is kiszámíthatók. A vinilmonomerek polimerizációs hője pontosan ismert, a monomerrel itatott fa minta fajhője és a rendszer hővezető képessége azonban valószínűleg csak nagyfokú pontatlansággal lenne

számítható, hiszen az mintánként változó /sőt a kompozit kialakulása során is változhat az időben/.

Idézett munkámban /B.409/ kísérletileg meghatároztam az adott rendszerre érvényes c_3 állandót, amelynek segítségével azután kiszámítható volt a /relatív/ konverzió.



4. ábra

A 3. ábrán bemutatott mintában lefolyó polimerizáció hőfelszabadulásának ΔH kinetikája és a konverzió ΔM a reakcióidő függvényében.

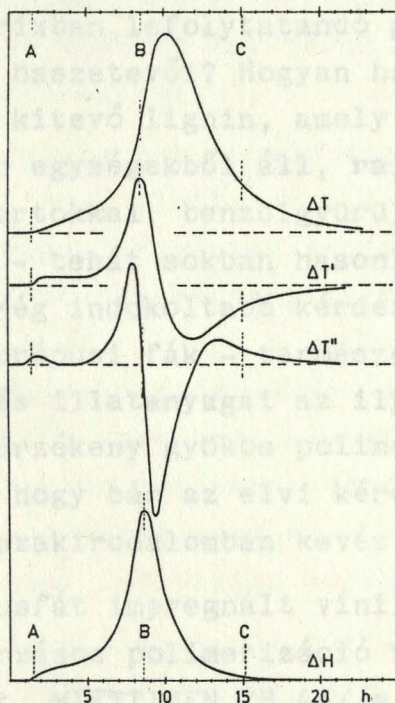
A ΔH -t, illetve ΔM -t görbékéből már könnyen meghatározható a fában lefolytatott vinilpolimerizáció gyakorlati végpontja. Az adott esetben ez kb. 15,0 óra: sokkal több, mint a regisztrált csúcshőmérséklethez tartozó idő /10,5 óra, lásd 3. ábra/.

Az ennek megfelelő teljes kezelési dózis /"curing dose"/ $11,0 \text{ kGy} = 11,0 \text{ kJ/kg}$ /1,10 Mrad/ volt.

Az a kérdés, hogyan lehet ezt a módszert alkalmazni az egymástól különböző famintákban, és főleg a kísérleti üzemi polimerizációs gyakorlatban, ahol a fajhő és a hő-disszipáció körülményei tételenként változnak?

Válaszként egy rendkívül egyszerű közelítő megoldás adódik a polimerizáció végpontjának meghatározására a fent megvitatott matematikai megfontolásokból. Amint az exoterm folyamat teljességgel befejeződött, az automatikusan felvett

hőmérsékleti görbének olyan tisztán exponenciális hűlési görbévé kell átalakulnia, ami semmiféle perturbációt nem tartalmaz. Ezt látszatra nehéz megállapítani az eredeti hőmérsékleti görbéből. Egyszeri /vagy legfeljebb kétszeri/ deriválás után azonban ez a végpont könnyen megtalálható. Közismert ugyanis, hogy az exponenciális függvény első, és minden további deriváltja is exponenciális. A feladat tehát egyszerű: keressük meg a $T - t$ hőmérsékletfelvétel első /vagy második/ deriváltján az utolsó szélsőérték után, legutolsó inflexiós pontot, ez adja az exoterm reakció végpontját. A bemutatott fa-műanyag kompozit mintára ezek a funkciók az 5. ábrán láthatók.



5. ábra

A 3. ábrán bemutatott fa-műanyag kompozit polimerizációját jellemző függvények:

- | | |
|--|---|
| ΔT : az /automatikusan/ felvett hőmérsékleti görbe | A: a reakció indulása /az inhibíciós periódus vége/ |
| $\Delta T'$: ΔT első deriváltja | B: a reakció maximális sebessége |
| $\Delta T''$: a második derivált | C: a reakció befejeződése |
| ΔH : számított hőfelszabadulási kinetika | |

Ezt a módszert alkalmaztam a fában lefolyó vinil-polimerizáció alapkérdéseinek vizsgálatára európai és trópusi fafajokban. E módszerrel tanulmányoztam az esetlegesen fellépő inhibíció jelentőségét, a teljes polimerizációhoz szükséges kezelési időt és olyan fontos technológiai paramétereket, mint az iniciálás sebességének hatása a bruttó reakciósebességre. A következőkben ezekből a munkákból mutatok be szemelvényeket.

4.2 Inhibíció és retardáció a fában lefolyó vinilpolimerizációban

A megválaszolandó kérdés tehát ez: hogyan befolyásolják a fában mint matrixban lefolytatandó gyökös polimerizációt a fa természetes összetevői? Hogyan hat e reakcióra a faanyag 25-30 %-át kitevő lignin, amely - mint ismeretes - főleg fenilpropán egységekből áll, rajta alkoholos és fenolos hidroxilcsoportokkal, benzolgyűrűjén szubsztituált metoxycsoportokkal - tehát sokban hasonlít a tipikus gyökös inhibitorokhoz. Még indokoltabb kérdés: hogyan hatnak a fa - különösképpen a trópusi fák - természetes extraktanyagai, gyantái, aroma- és illatanyagai az ilyen típusu vegyületek iránt általában érzékeny gyökös polimerizációs reakciókra? Figyelemreméltó, hogy bár az elvi kérdés korán felvetődött /B.1/ a bőséges szakirodalomban kevés választ találunk.

Trópusi cédrusfát impregnált vinilidén-kloriddal GOTODA /B.9/, és a sugárzásos polimerizáció során nagymértékű inhibíciót tapasztalt. MIETTINEN /B.46/ a megvizsgált 12-féle távolkeleti trópusi fafajta közül csak 6-ban ért el jelentősebb monomerfelvételt, illetve polimerizációt: az esetek másik felében a kompozitképződést az erős inhibíció meggátolja. PHILLIPS és STANNETT /B.144/ a lágy-lombos fafajták ligninjét gvajakollal modellezte, a keményfa-lignin hatásának tanulmányozására pedig 2,6-dimetoxi-fenol adalékot alkalmazott a sztírol sugárzásos polimerizációja során. A gvajakol lassan

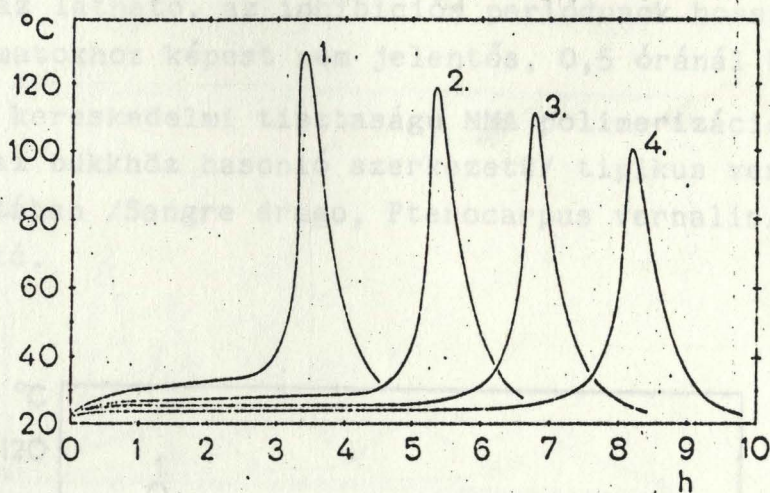
reagált a növekvő sztirol-gyökkel, de a dimetoxi-fenol erőteljes láncátvivő szernek bizonyult, amely jelentősen gátolta a sztirol polimerizációját. Más fa extraktum modelleket, pl. pirokatecholt is vizsgáltak /B.267/ és találtak inhibitorok a ST és MMA polimerizációjában. A mérsékelt égőv lombosfáinál egyébként ritkán esett szó inhibícióról, míg a fehér fenyő a VAC polimerizációját hosszabb időn át teljesen megakadályozta /B.1/. A japán vörösfenyő gyantái is nagymértékben inhibiálják a VAC és MMA polimerizációját. Egy újabb közleményben /B.446/ a fa-extrakt inhibitorok, úgy mint galluszsav, kvercetin, taxifolin, p-benzokinon és β -naftokinon inhibícióját a MMA polimerizációjában úgy mérsékelték, hogy trietil-alumíniumot adtak a rendszerhez. A képződött PMMA molekulatömege viszont így jóval kisebb lett mint az "elnyomott" inhibitorok nélkül.

A témakörben folytatott munkám egyik érdekes fázisában feladatomban az volt, hogy alkalmazzam a fa-műanyag kompozit technikát Dél-Amerika /Amazónia/ trópusi fáira /B.216/. A 32 fajtaival lefolytatott "szűrővizsgálat" /screening/ egyik döntő kérdése éppen az volt, hogy a gyantában sokszor gazdag, aromás illatu és mélybarna színekben pompázó dél-amerikai fafajták - amelyek laza szerkezetük miatt és éppen dus extrakt-tartalmuk miatt gyakran teljesen védtelenek a biológiai és atmoszférikus károsodással szemben - vajon nem okoznak-e elfogadhatatlan mértékű inhibíciót és/vagy retardációt?

Ilyen típusu vizsgálataimból példát a következőkben szeretnék bemutatni, kétszer desztillált, illetve kereskedelmi /technikai/ tisztaságú MMA-ban önmagában, illetve kétféle trópusi fafajtaiban. A kísérleti körülményeket publikációm /B.410/ rögzíti.

Az előző fejezetben /4.1/ leírt módszerrel felvett hőmérsékleti görbéket a tiszta MMA-ra a 6. ábra mutatja.

A kereskedelmi tisztaságú MMA hőmérséklet-polimerizációjának hőeffektus. Az 100 fűtővízben /Doxistaljezitrányok mint a 6. ábrán/



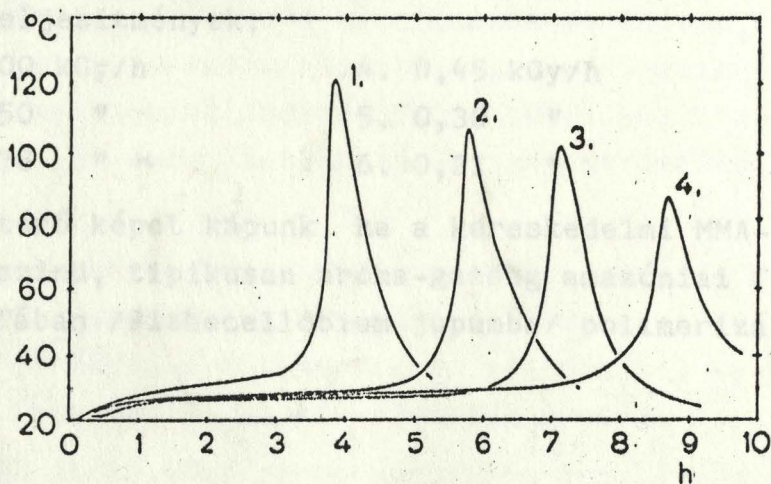
6. ábra

A kétszer desztillált MMA tömb-polimerizációjának hőeffektusa az idő függvényében

Dózisteljesítmények:

- | | |
|---------------|---------------|
| 1. 3,00 kGy/h | 3. 0,78 kGy/h |
| 2. 1,50 " | 4. 0,45 " |

A kereskedelmi tisztaságú MMA tömb-polimerizációjának görbéi alig különböznek ettől:

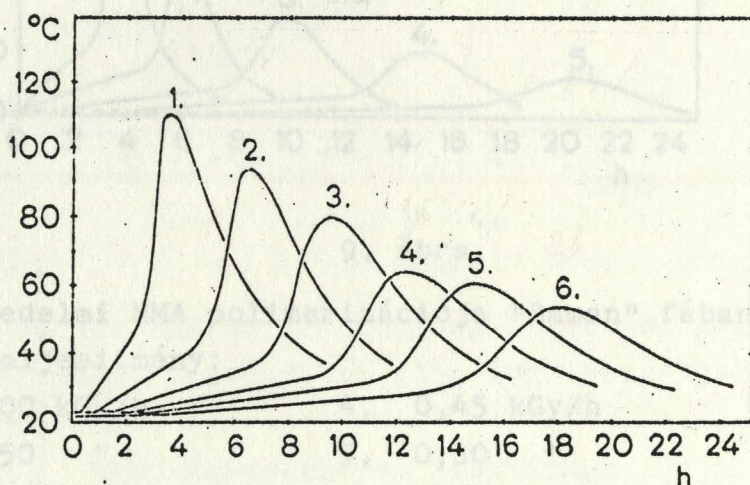


7. ábra

A kereskedelmi tisztaságú MMA tömb-polimerizációjának hőeffektusa az idő függvényében
/Dózisteljesítmények mint a 6. ábrán/

Mint az látható, az inhibíciós periódusok hossza a teljes folyamatokhoz képest nem jelentős, 0,5 óránál kevesebb.

A kereskedelmi tisztaságu MMA polimerizációja egy /az európai bükkhöz hasonló szerkezetű/ tipikus venezuelai fafajtában /Sangre drago, Pterocarpus vernalis/ a 8. ábrán látható.

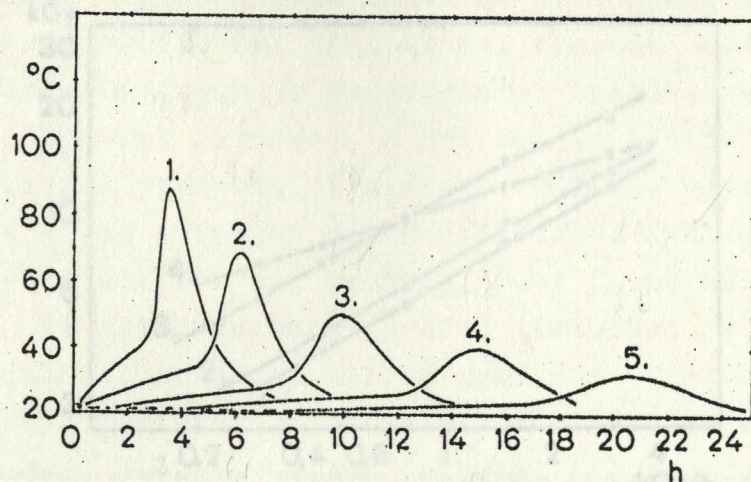


8. ábra

A kereskedelmi tisztaságu MMA polimerizációja S.drago fában
Dózisteljesítmények:

- | | |
|---------------|---------------|
| 1. 3,00 kGy/h | 4. 0,45 kGy/h |
| 2. 1,50 " | 5. 0,30 " |
| 3. 0,78 " | 6. 0,21 " |

Eltérő képet kapunk, ha a kereskedelmi MMA-ot a sötétbarna színű, tipikusan aroma-gazdag amazóniai fafajtában, a Saman-fában /Pithecellobium jupumba/ polimerizáljuk /9. ábra/.



9. ábra

Kereskedelmi MMA polimerizációja "Saman" fában.

Dózisteljesítmény:

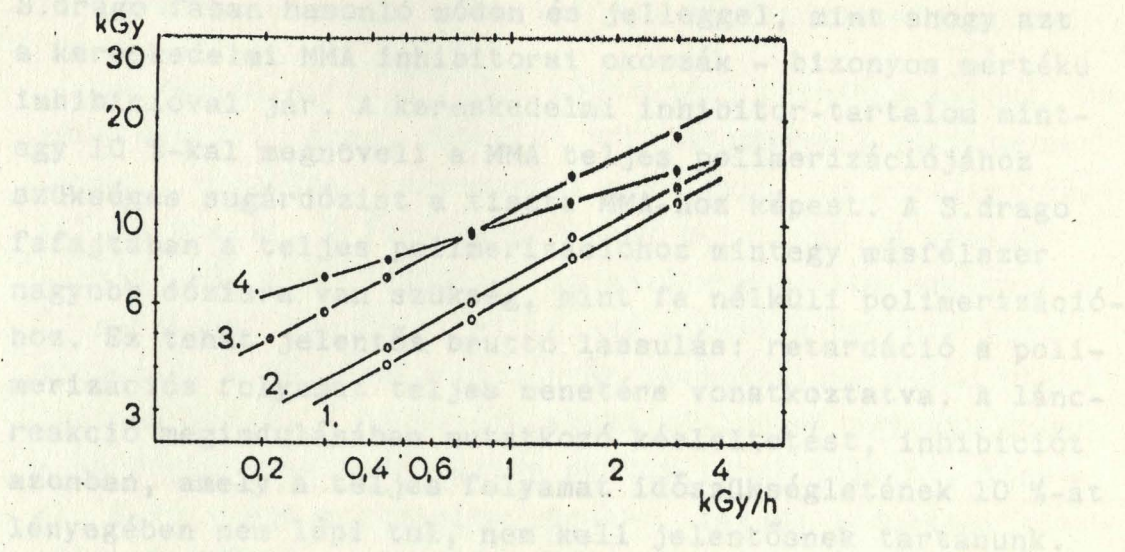
- | | |
|---------------|---------------|
| 1. 3,00 kGy/h | 4. 0,45 kGy/h |
| 2. 1,50 " | 5. 0,30 " |
| 3. 0,78 " | |

Mint látható, a Saman fában a polimerizáció egyre növekvő késleltetéssel indul. A hőmérsékleti csúcsok módosulása jól kifejezi a gélesedés eltolódását az időben, sőt mutatja a láncreakció egyre kevésbé "viharos" jellegét. A kisebb dózisteljesítmények tartományában 0,21 kGy/h dózisteljesítménnyel már nem kaptunk teljes polimerizációt Saman fában.

Az eredmények kvantitatív összehasonlítása céljából az előző /4.1/ szakaszban ismertetett módszerrel meghatároztuk a fenti görbéken a polimerizáció végpontját, és az ehhez tartozó kezelési dózisokat /"curing dose"/.

Ha az előző négy görbe-sorozatra vonatkozóan a teljes polimerizációhoz tartozó sugárdózist /logaritmikus léptékben/ ábrázoljuk az iniciálási sebesség, azaz dózisteljesítmény függvényében /ugyancsak logaritmikus léptékben/ akkor

a következő összefüggést kapjuk:



10. ábra

A MMA teljes polimerizációjához szükséges sugárdózis a dózisteljesítmény függvényében /log-log ábrázolásban/

1. görbe: MMA, 2xdeszt.
2. " MMA, kereskedelmi tisztaságu
3. " MMA /ker./ S.drago fában
4. " MMA /ker./ Saman fában

A 10. ábrán látható egyenesek

$D = A \cdot I^B$ függésre utalnak, ahol

D = a teljes polimerizációhoz szükséges dózis /kGy/

I = a dózisteljesítmény /kGy/h/

A és B pedig állandók.

A fenti négy mérési sorozatból a következő A és B értékeket lehet kiszámítani:

	A	B
1. MMA, 2xdesztillált	6,3	0,54
2. MMA, kereskedelmi	7,1	0,54
3. MMA S.drago fában	10,7	0,51
4. MMA, Saman fában	10,1	0,29

Méréseinkből az derül ki, hogy a MMA polimerizációja S.drago fában hasonló módon és jelleggel, mint ahogy azt a kereskedelmi MMA inhibitorai okozzák - bizonyos mértékű inhibícióval jár. A kereskedelmi inhibitor-tartalom mintegy 10 %-kal megnöveli a MMA teljes polimerizációjához szükséges sugárdózist a tiszta MMA-hoz képest. A S.drago fafajtában a teljes polimerizációhoz mintegy másfélszer nagyobb dózissra van szükség, mint fa nélküli polimerizációhoz. Ez tehát jelentős bruttó lassulás: retardáció a polimerizációs folyamat teljes menetére vonatkoztatva. A láncreakció megindulásában mutatkozó késleltetést, inhibíciót azonban, amely a teljes folyamat időszükségletének 10 %-át lényegében nem lépi túl, nem kell jelentősnek tartanunk. A 10. ábra 1. 2. és 3. görbéjének párhuzamossága arra utal, hogy a gyökös polimerizáció alapvető regularitása megmaradt ebben az esetben is. Erre az alapvető szabályszerűségekre a következő szakaszban további részeredmények diszkussziója során visszatérünk.

Más a helyzet a "Saman" fafajtnál. Itt nemcsak a retardáció, hanem az inhibíció is jelentős, és eközben a gyökös polimerizációs folyamatra jellemző alapvető törvényszerűség is eltorzul. Ebben a fában tehát olyan természetes, /oldható, vagy oldhatatlan/ komponensek vannak, amelyek a vinilpolimerizáció menetét jelentős mértékben megzavarják. A kis iniciálási sebességekkel kapott "degradált" exoterm csucsek is erre mutatnak. Ezt, és az ilyen jellegű hőeffektust produkáló fafajtákat tehát nem ajánlhatjuk fa-műanyag kompozitok előállítására.

Meg kell jegyezni, hogy a Saman fafajta viselkedése tapasztalataink szerint kivételes. A vizsgált trópusi /amazóniai/ fafajták közül csak igen csekély számú minta mutatott ilyen mértékű inhibíciót és retardációt. Az igen kevés extrahálható anyagot tartalmazó európai, mérsékeltövi lombosfák pedig - tapasztalataink szerint - gyakorlatilag sohasem okoznak jelentős retardációt.

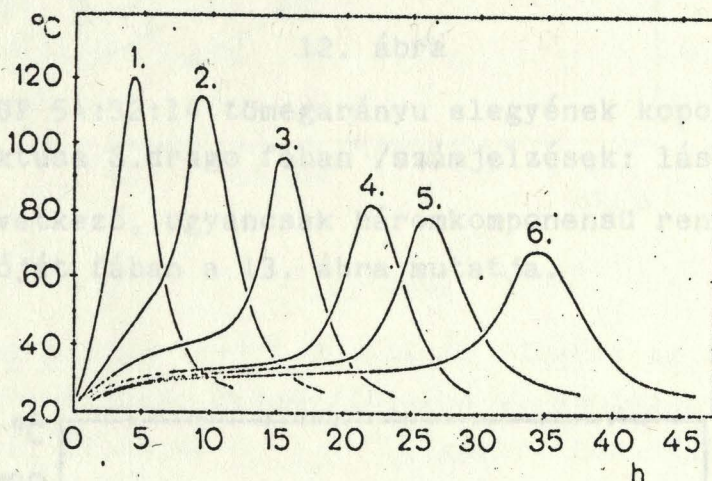
4.3 A gyökös polimerizáció kinetika törvényszerűségeinek érvényesülése a fában lefolyó vinilpolimerizációban

A munkám során a fenti módszerrel többféle trópusi és mérsékeltövi fában, többféle vinilmonomerrel és oligomer-monomer kopolimer rendszerrel megvizsgáltam a polimerizáció lefutását. A legérdekesebbnek mutatkozó, a műszaki tulajdonságokban legtöbbet sejtető kompozitok esetében a folyamatokat többféle iniciálási sebesség mellett tanulmányoztam a dózisteljesítmények technikailag szóbjázható tartományában. A nagyszámu szakirodalomban ugyanis ebben a kérdésben meglepően kevés adatot lehet találni. Kinell /1. B.1/ a MMA polimerizációjának teljes lefutását vizsgálta fenyőfában különféle dózisteljesítmény mellett, de olyan bonyolult, többször is felgyorsuló majd lassuló folyamatot mért ki, amelynek sem kezdeti sebességére, sem végső dózisi igényére nem tudott szabályosságot kimutatni az iniciálási sebesség függvényében.

Shiryaeva és Karpov /B.126/ már közel négyzetgyökös összefüggést talált a MMA polimerizáció-sebességére nyirfában a dózisteljesítmény függvényében. Rayavee /B.130/ is közölt a ST-nyirfa rendszerben kimért polimerizáció-sebességi adatokat különböző sugárintenzitás alkalmazásával, anélkül azonban, hogy összefüggést irt volna le. Basson /B.102/ még minimum görbékát is talált a MMA, ST - AN és ST - UP rendszerek kezelési dózisi igényére a dózisteljesítmény függvényében. Meyer /B.277/ az AIBN kémiai iniciátor koncentrációjának szisztematikus változtatásával vizsgálta a MMA polimerizációját fában. Adataiból az számitható, hogy a teljes polimerizáció sebessége az iniciátor koncentráció 0,39 hatványával arányos. Lawniczak /B.383/ is a kémiai iniciátorok hatását vizsgálta ST polimerizációjára fenyőfában, célja azonban különféle iniciátorkeverékek kidolgozására szorítkozott, kinetikai összefüggések kifejtése nélkül.

A következő adatok - idevágó publikációból idézett szemelvényként - néhány oligomer-monomer rendszer kopolimerizációs kinetikáját jellemző méréssorozatot mutatnak be különféle fafajtákban, széles iniciálási sebesség-határok között. /B.216,410,467/

A 11. ábra sztírol és alkilnitril /ST:AN/ 60:40 tömegarányu elegyének sugáriniciált kopolimerizációját mutatja be S.drago fában. /Mint ahogyan az közismert, az ilyen arányu ST:AN monomerelegy változatlan összetételben alakul át kopolimerre/.

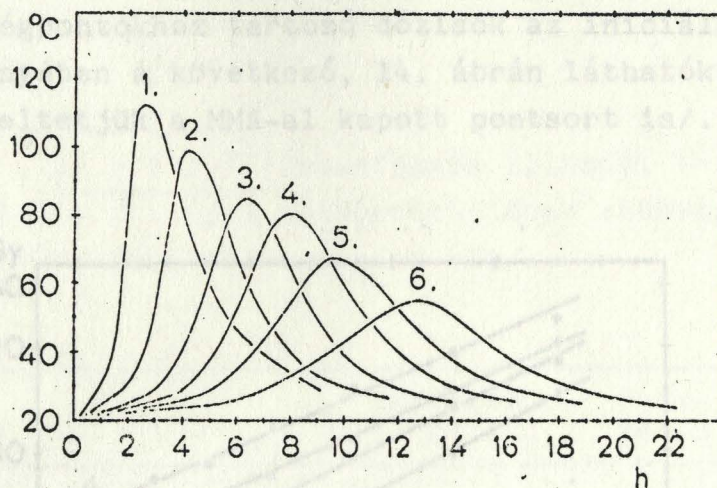


11. ábra

ST:AN 60:40 tömegarányu elegyének kopolimerizációs hőeffektusa S.drago fában.

A számjelekhez tartozó dózisteljesítmények: mint a 8. ábrán.

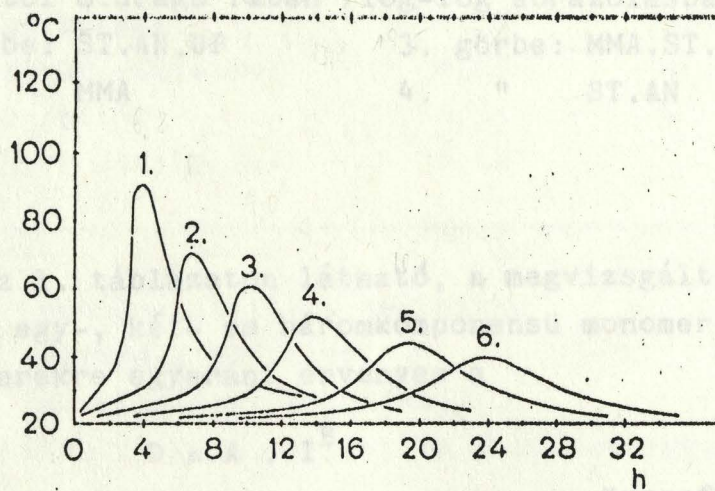
Technikailag is érdekes kompozitot eredményez az a monomerrendszer, amely a fenti ST:AN keverékhez 20 %-nyi telítetlen poliésztert adva nyerhető. /Mivel a kereskedelmi poliésztergyanták 30 % körüli sztírolt tartalmaznak, a kapott ST:AN:UP tömegarány 54:32:14/. /12.ábra/



12. ábra

ST:AN:UP 54:32:14 tömegarányu elegyének kopolimerizációs hőeffektusa S.drago fában /számjelzések: lásd 8. ábra/.

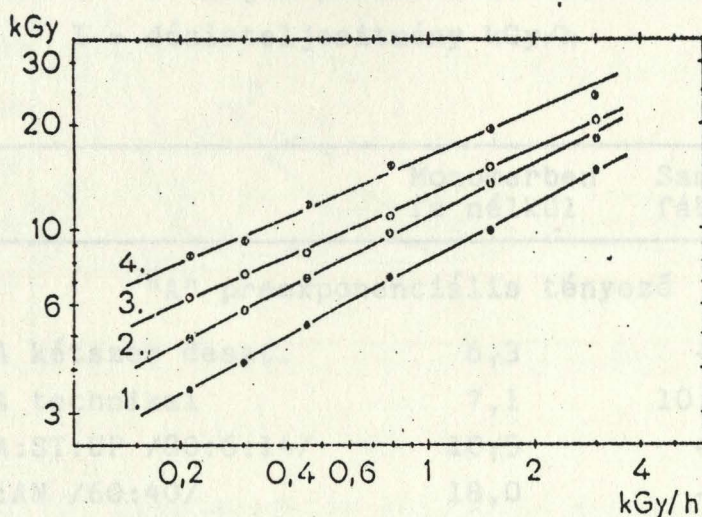
Egy következő, ugyancsak háromkomponensű rendszer polimerizációját fában a 13. ábra mutatja.



13. ábra

MMA:ST:UP 80:6:14 tömegarányu elegyeinek kopolimerizációs hőeffektusa S.drago fában /számjelzések mint a 8. ábrán/.

E görbékől a 3.2 szakaszban közölt módszerrel kiszámított végpontokhoz tartozó dózisok az iniciálási sebesség függvényében a következő, 14. ábrán láthatók. /Összevetésül szerepeltetjük a MMA-al kapott pontsort is/.



14. ábra

A teljes polimerizáció dózisének függése az iniciálási sebességtől S.draco fában /log-log ábrázolásban/

1. görbe: ST.AN.UP

3. görbe: MMA.ST.UP

2. " MMA

4. " ST.AN

Mint az 1. táblázaton látható, a megvizsgált fában polimerizáló egy-, két- és háromkomponensű monomer /oligomer/ rendszerekre egyaránt érvényes a

$$D = A \cdot I^B$$

összefüggés.

1. táblázat

$D = A \cdot I^B$ összefüggés állandói trópusi fákban,
 ahol D = a teljes polimerizációhoz szükséges dózis, kGy
 I = dózisteljesítmény kGy/h

	Monomerben fa nélkül	Saman fában	S.Drago fában
"A" preexponenciális tényező			
MMA kétszer deszt.	6,3	-	-
MMA technikai	7,1	10,1	10,7
MMA:ST:UP /80:6:14/	10,5	-	12,0
ST:AN /60:40/	18,0	-	15,0
ST:AN:UP /54:32:14/	6,5	-	8,1
"B" kitevő			
MMA kétszer deszt.	0,54	-	-
MMA technikai	0,54	0,29	0,51
MMA:ST:UP /80:6:14/	0,65	-	0,44
ST:AN /60:40/	0,55	-	0,43
ST:AN:UP /54:32:14/	0,68	-	0,53

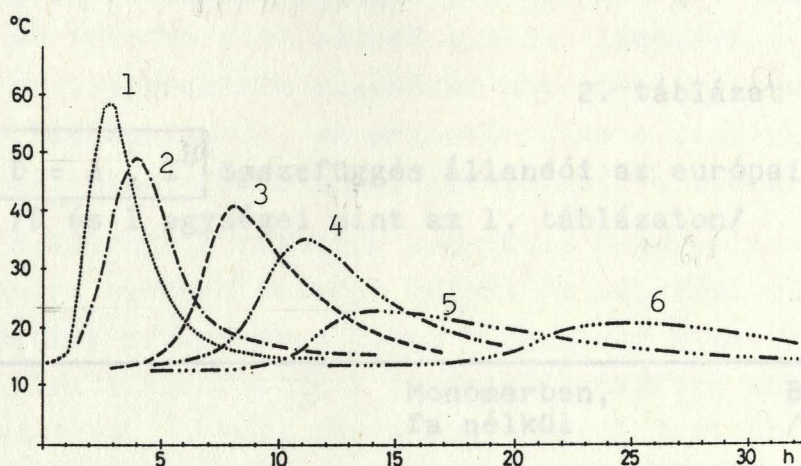
MMA: metilmetakrilát, technikai

ST: sztírol, technikai

AN: akrilnitril, technikai

UP: AROPOL 2731 telítetlen poliésztergyanta

Hasonló adatokat kaptunk kétféle poliésztergyantát tartalmazó rendszerrel európai bükkfában /*Fagus silvatica*/ is /B.467/

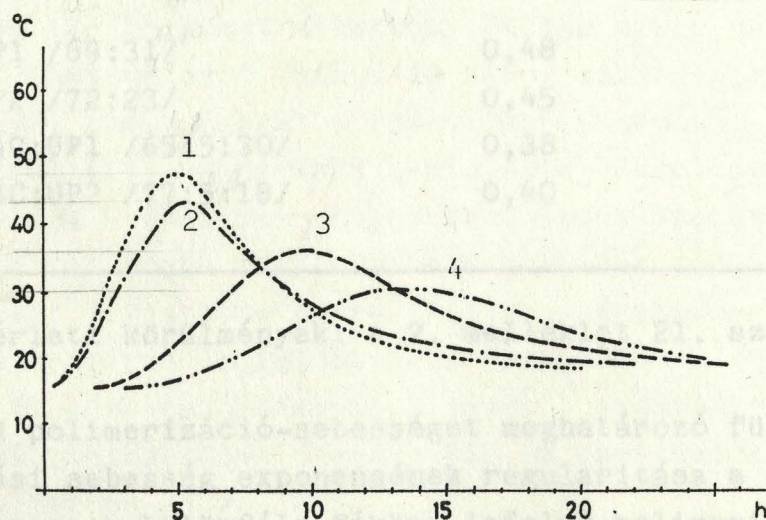


15. ábra

UP:ST:VAC gyantakeverék /65:30:5/ kopolimerizációs hőeffektusa fa nélkül, 30 g-os mintában.

Dózisteljesítmények:

1. 940 Gy/h	4. 143 Gy/h
2. 555 "	5. 92 "
3. 253 "	6. 64 "



16. ábra

UP:ST:VAC /65:30:5/ kopolimerizációs hőeffektusa bükkfában /275 cm³-es minta, Dózisteljesítmények: 1. 15. ábra/

A bükkfában kivitelezett polimerizáció során kimérhető "A" preexponenciális faktort és "B" kitevőt a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

$D = A \cdot I^B$ összefüggés állandói az európai bükkfában /D és I egységei mint az 1. táblázaton/

	Monomerben, fa nélkül	Bükkfában /Fagus s./
"A" preexponenciális tényező		
ST:UP1 /69:31/	3,4	5,5
ST:UP2 /72:23/	8,4	9,5
ST:VAC:UP1 /65:5:30/	4,2	8,4
ST:VAC:UP2 /77:5:18/	6,5	12,0
"B" kitevő		
ST:UP1 /69:31/	0,48	0,32
ST:UP2 /72:23/	0,45	0,53
ST:VAC:UP1 /65:5:30/	0,38	0,53
ST:VAC:UP2 /77:5:18/	0,40	0,58

/Kísérleti körülmények: a 2. melléklet 21. sz. cikkében/

A polimerizáció-sebességet meghatározó függvényben az iniciálási sebesség exponensének regularitása a sokféle monomer-rendszernek különféle fákban lefolyó polimerizációja során nyilvánvalóan szignifikáns szabályszerűséget tükröz. Kandidátusi disszertációmban /A.18/ hasonló szabályszerű függést

találtam a poliolefinek és a sztírol ojtásos kopolimerizációjának kinetikai lefutásában, a korábbi polimerizációkinetikai vizsgálatokhoz képest szokatlanul szélsőségesen viszkózus, duzzadt polimer gélben. Azt találtam, hogy a polimerizációt vivő szabad gyökök lánczárási mechanizmusa még az ilyen extrém viszkózus közegben is lehet szabályszerűen bimolekuláris, és meghatároztam e bimolekuláris lánczárási állandó aktiválási energiáját és abszolút értékét is.

A különféle fafajták bonyolult naturpolimerjének közegében, a duzzadt polimer gélből és sejtközi üregekből álló összetett rendszerben ilyen "abszolút" kinetikai állandók keresése illuzórikusnak látszik. Önmagában azt is értékelendő adatnak kell tartanunk, hogy a legtöbb fában a vinilpolimerizáció kézbentartható szabályossággal folyik. A közelítőleg 100 % konverzióig eljuttatható polimerizáció bruttó sebessége az iniciálási sebességgel jól szabályozható és annak közelítőleg négyzetgyökével arányos. A fában lefolyó vinilpolimerizációt tehát extrém viszkózus közegben lefolytatott, de ott is szabályos, bimolekulás mechanizmussal záródó gyökös polimerizációkinetika jellemzi.

Azt a tézist, hogy a bimolekulás lánczáródási mechanizmus ilyen viszkózus rendszerben is érvényre juthat /A.18/, annak idején sokat vitatták, hiszen akkor még viszonylag új volt Chapiro prof. azóta is híres sugárkémiai monográfiája /A.19/, amely ezeket a reakciókat kezdettől fogva diffúziókontrollált reakcióknak tekintette. Ezzel szemben Dobó J. iskolája - amelyben növendéknek lenni szerencsém volt - kezdettől fogva a gyökös láncreakció-mechanizmus ismertető jegyeit tekintette döntő irányító-tényezőnek a sugárzásos polimerizáció legkülönbözőbb formáiban /A.20, 21/. Azóta a 0,5-ös dózisteljesítmény-kitevőt a sugáriniciált ojtásos kopolimerizációban újabb japán és amerikai tanulmányok megerősítették /A.22, 23/.

Mindezeknek a vizsgálatoknak korántsem tisztán elméleti a jelentősége. A tapasztalt törvényszerűségekből számos gyakorlati fontosságú következtetés vonható le:

- A preexponenciális tényező /"A"/ értékéből kitűnik, hogy különösen előnyös, kis dózissal kikeményíthetők a telítetlen poliésztert is tartalmazó hármás kopolimerrendszerek /ST.AN.UP, ST.VAC.UP/.
- A regulárishoz közeli, 0,5 körüli "B" kitevővel jellemezhető rendszerek különösen előnyösen kezelhetők kis dózisteljesítményekkel, ahol a kezelés dózisa kedvező módon alacsony.
- Míg a reguláristól erősen eltérő kitevőt mutató rendszerek /pl. MMA-Saman/ polimerizációja, 0,50 kGy/h /50 krad/h/ iniciálási sebesség alatt bizonytalanná válik, addig a kellő reaktivitású és regularitású rendszerek /a vizsgált esetek többsége/ előnyösen polimerizálható 0,25 kGy/h /25 krad/h/ iniciálási sebességgel, 3-7 kGy /0,3-0,7 Mrad/ össz-dózissal.

A szabályos bimolekulás lánczárásból eredő 0,5 körüli exponensből még két fontos gyakorlati következtetés adódik:

- A gamma sugárzással történő iniciálás során az elnyelődés okozta sugárgyengülés a vastagabb faréteg mögött, illetve a besugárzó konténer belső régióiban nem okoz a gyengítéssel arányosan növekvő dózisirányt. Pl. a 2-szeres faktoral gyengített sugárintenzitás /kb. 25 cm impregnált faréteg mögött/ csak $\sqrt{2}$ -szeresre, azaz kb. 40 %-kal növeli a dózisirányt.
- Az izotóp sugárforrások aktivitásának időbeni csökkenése is "fékezett"-en jelentkezik a termékátbocsájtó kapacitás csökkenésében /ellentétben pl. egy sugársterilizáló üzemmel/. Egy ^{60}Co izotóppal működő, fa-műanyag kompozitot gyártó sugárüzem 10 év után /az 5,27 éves felezési idő közel kétszeresének elteltével/ megtartja az eredeti polimerizáló kapacitásának kb. 50 %-át.

5. A vinilpolimerrel társított fa előállítási technológiája, tulajdonságai, alkalmazása

5.1 A fa impregnálása

A fa védelemre szoruló, stabilizálásra érdemes szerkezeti anyag. Védelmére nedvességgel és atmoszférikus hatásokkal szemben, illetve rovar- és gombakártevőkkel szemben igen régóta alkalmaznak vegyszeres impregnálást /A.1,2,3,24,25/. A vasut és a távközlés elterjedésének néhány korai évtizedében /egészen századunk középső harmadáig/ évenként millió köbméteres nagyságrendben impregnáltak vasuti talpfákat és vezetékoszlopokat a világon, főleg "kreozottal": a kőszénkátrány 235-350°C között desztilláló párlatával. A csökkent mértékben, de még ma is használatos technikában a faanyagok kémiai védelmére igen sokféle szervetlen és szerves vegyszert kipróbáltak, így többek között a fluor, az arzén, a réz, a cink, a higany sóit, és számos krómvegyületet. A faanyagvédő szerves vegyszerek között sikeresek az aromás halogénvegyületek, pl. a pentaklór-fenol, vagy a monoklór-naftalin, amely a ma is használatos xylamon-xyladekor impregnáló és bevonórendszer egyik fő hatóanyaga.

A faanyagok impregnálásának technikája tehát régóta ismeretes: többféle, részleteiben is tanulmányozott, jól leírt eljárást taglal a szakirodalom. A vinilmonomerekkel, illetve a monomer-oligomer rendszerekkel való impregnálás azonban még sok tisztázatlan kérdést tartalmaz. E kérdések egy része kifejezetten az impregnálásra szánt fa fajtájához, specifikus anatómiájához kötött, így általános formulákkal nem válaszolható meg. Egyebek között ezért is szükség volt e tanulmányban a nemesítésre kiválasztott fafajtákat az impregnálás szempontjából külön tanulmányozni. Másrésről az impregnálás hatékonysága nyilvánvalóan az impregnáló szintetikus rendszer poláris jellegétől, viszkozitásától, homogenitásától, móltömegétől, stb. is függ. Ez is indokolta a jelen disszertációban a fa szintetikus rendszerekkel való impregnálhatóságának elkülönített vizsgálatát.

A faanyag impregnálását első közelítésben a fa természetes edény /trachea/ rendszerében, mint bonyolult kapilláris rendszerben való folyadékáramlás törvényei szabályozzák, így azt Poiseuille törvénye írja le:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \eta \cdot L}$$

ahol: V: az áramlás sebessége, cm³/sec

r: a kapilláris sugara, cm

ΔP : a nyomáscsökkenés, Pa

η : a viszkozitás, Pa.sec

L: a kapilláris hossza, cm

ha n párhuzamosan futó kapilláris kötegünk van, akkor

$$V = \frac{q \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \eta L}$$

ahol: $q = n \cdot \pi \cdot r^2$ = a kapillárisok együttes keresztmetszete.

- A sejttöregek /lumen/ kapilláris szerkezetében történő folyadékáramlásnál sokkal kisebb jelentőségű a sejtfal oldalán található "szelepek"-en, "gödörkék"-en /pits/ keresztül, sugárirányban folyó áramlás. A duzzasztott sejtfalon keresztül történő diffúzió pedig - ahogy azt Fick II. törvénye leírja:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}$$

a koncentrációgradiens második deriváltjával arányos, az előbbieknél nagyságrendekkel lassabb anyagtranszport a fában.

A fa vinilmonomerekkel való impregnálását a fentiek értelmében a legcélszerűbb jelentős ΔP nyomáskülönbséggel mint hajtóerővel elősegíteni. Természetesen a kapilláris-abszorpciónak, mint hajtóerőnek el nem hanyagolható jelentősége van. A vízzel duzzasztott fa nedvességtartalmának fokozatos /oldószer/-cseréje apoláris monomerekre igéri a leghatékonyabb, olyan monomerimpregnálást, amelynek során a monomer nemcsak a sejttöregbe, de a sejtek falába is behatol.

5.1.1 Nyomás alatti impregnálás

A fa impregnálására tehát a leggyakrabban rövid evakuálást, majd a vinilmonomerek bevezetése után tulnyomást alkalmaznak. Ilyen tulnyomásos módszert alkalmaztunk azoknak a kísérleti impregnálásoknak egy részénél, amelyek célja: beton zsaluzópanelek előállítása volt. A $650 \times 170 \times 22 \text{ mm}^3$ méretű famintákból a különféle impregnálási és sugárzásos polimerizációs technikai kísérletek során összesen 600 db fa-műanyag kompozit zsaluzópanelt készítettünk. / A.35 /

A 3. táblázatból látható, hogy a 150-200 mPa.s viszkozitású gyantakeverékekkel szobahőfokon, mérsékelt tulnyomás mellett jól impregnálható a nyár, a bükk, a juhar és a hárs, valamivel kevesebb gyantát vesz fel, de egyenletesen impregnálható a kőris és a gyertyán, míg a fenyő impregnálása csak részleges és inhomogén.

5.1.2 Tulnyomás nélküli impregnálás

(2) Higany folyós /2-300 mPa.s-nál nem viszkózusabb/ folyadékok a "szórtlikacsu", tehát jól közlekedő trachearendszerrel rendelkező fafajtákban - így pl. a hazai bükk, kőris, juhar sőt gyertyánfában is - jól impregnálhatók tulnyomás alkalmazása nélkül is.

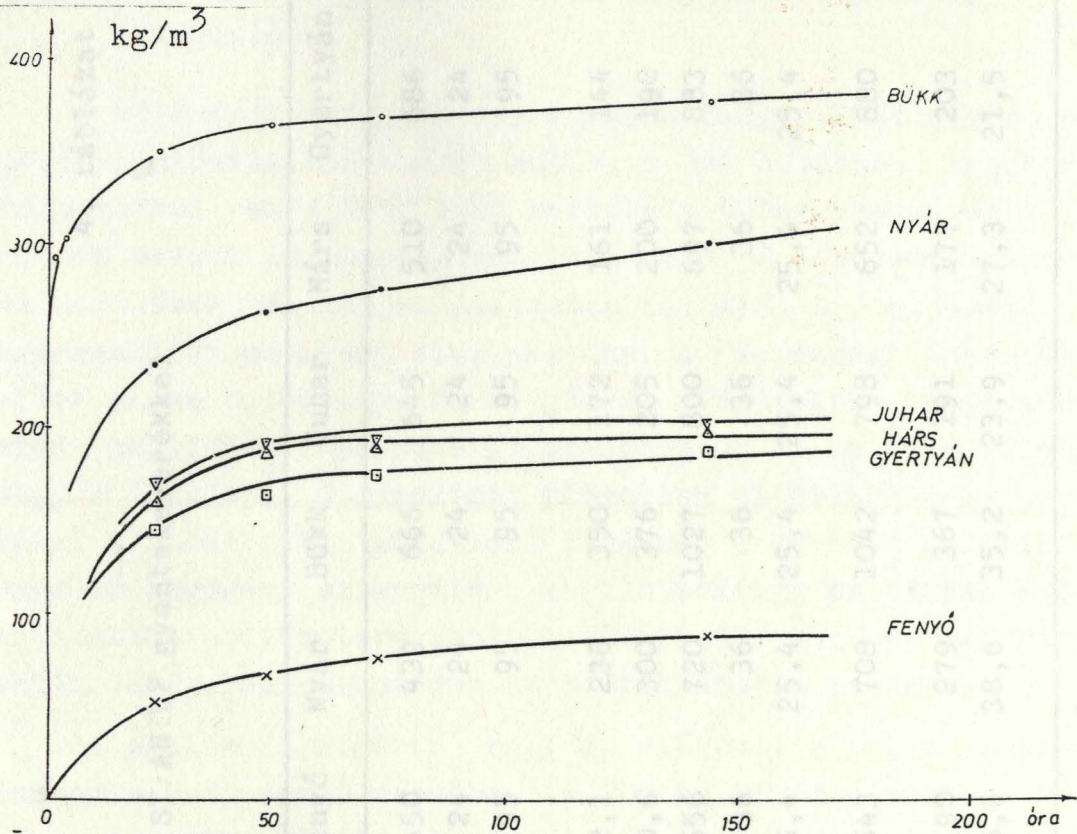
A faanyagvédelemben /A.24,25/ "hot-cold" eljárásként idézett módszer szerint a fát először felmelegítik, majd az impregnálandó hideg folyadékba meritik. Ebben lehűtve a pórusokban bekövetkező nyomáscsökkenés eredményeként az oldatot a fa beszívja. E módszert alkalmaztuk hig monomerek-oligomer gyantarendszer impregnálására. A 17. ábrán és a 4. táblázaton bemutatjuk a hazai bükk, nyár, juhar, kőris, gyertyán és fenyő fajtákkal mért adatainkat, amelyeket sztirol, akrilnitril és egy tipikus telítetlen poliészter: VIAPAL F 120 /30:20:50 tömegarányu/keverékének nyomás nélküli impregnálásával kaptunk.

3. táblázat

Nyomás alatti impregnálás ST:AN:UP gyantakeveréssel

	Fenyő	Nyár	Bükk	Juhar	Hárs	Kőris	Gyertyán
Eredeti sűrűség, kg/m ³	431	468	704	690	588	747	704
Evakuálás ideje, h	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Impregnálás							
nyomása, bar	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
ideje, h	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
hőfoka, °C	25	25	25	25	25	25	25
Impregn.minta sűrűsége, kg/m ³	504	815	1057	1047	881	912	860
A polimerizáció ideje, h	46,8	46,8	46,8	46,8	46,8	46,8	46,8
dózisa, kGy	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2
Polimerizált kompozit sűrűsége, kg/m ³	490	691	953	984	775	815	876
polimertartalma, kg/m ³	66	280	270	330	256	132	151
Polimertartalom a termék %-ában	13,4	40,4	28,3	33,5	33,0	16,2	17,3

Monomerfelvétel



17. ábra

Hazai fafajtáink impregnálhatósága tulnyomás nélkül

A fa előmelegítése 24 órán át 95^o-os szárítószekrényben történt, amely után a pallókat /függőleges rostiránnyal/ szoba-hőfoku monomerfürdőbe meritették és rendszeresen mérték a sulyfelvételt napokon át.

A kapott adatok szerint e módszer kitűnően alkalmazható a nyár, a bükk és a gyertyánfára, de jól impregnálhatónak mutatkozott így a juhar és a kőris is. A fenyő ezzel a módszerrel sem impregnálódik jól ST-AN-UP gyantakeverékkel.

4. táblázat

Tulnyomás nélküli impregnálás ST:AN:UP gyantakeverékekkel

	Fenyő	Nyár	Bükk	Juhar	Hárs	Gyertyán
Eredeti sűrűség kg/m^3	450	439	666	645	510	686
Előmelegítés ideje h	24	24	24	24	24	24
hőfoka $^{\circ}\text{C}$	95	95	95	95	95	95
Áztatás szobahőfokon:						
monomerfelvétel 24 h után, kg/m^3	52,1	236	350	172	161	144
144 h " "	90,6	300	376	205	200	190
Impregnált minta sűrűsége kg/m^3	556	720	1027	800	697	883
A polimerizáció ideje h	36	36	36	36	36	36
dózisa kGy	25,4	25,4	25,4	25,4	25,4	25,4
A polimerizált kompozit sűrűsége kg/m^3	543	708	1042	798	652	880
" "polimertartalma kg/m^3	90	279	367	191	177	203
Polimertartalom a termék %-ában	16,6	38,6	35,2	23,9	27,3	21,5

5.1.3 Impregnálás előgőzöléssel, oldószercserével és tulnyomással

A különféle fafajták impregnálhatósága tehát elsősorban növényanatómiai tényezőkön mulik. A jól átjárható trachea-rendszerrel rendelkező bükk mérsékelt tulnyomással és tulnyomás nélkül is könnyen impregnálható. A nehezebben impregnálható fafajták teljes átítatása céljából erőteljesebb impregnálási módszert alkalmaztunk. A famintákat autoklávban előbb enyhe tulnyomású forró gőzzel előgőzöltük, majd a rendszert akrilnitril monomerrel árasztottuk el abból a célból, hogy a vizgőzzel duzzasztott részekben oldószercserés technikával biztosítsuk a következő lépésben a kevésbé poláris impregnáló keverék: sztirolból, akrilnitrilből és VIAPAL F 120-as telítetlen poliésztergyantából /30:20:50/ álló monomerkeverék behatolását. Az eredmények az 5. táblázaton láthatók.

Az adatokból kiderül, hogy az előgőzölés még a nehezen impregnálható fenyő esetében is 200 kg/m^3 fölé vitte a kompozit polimertartalmát, és egyenletes átítatást eredményezett.

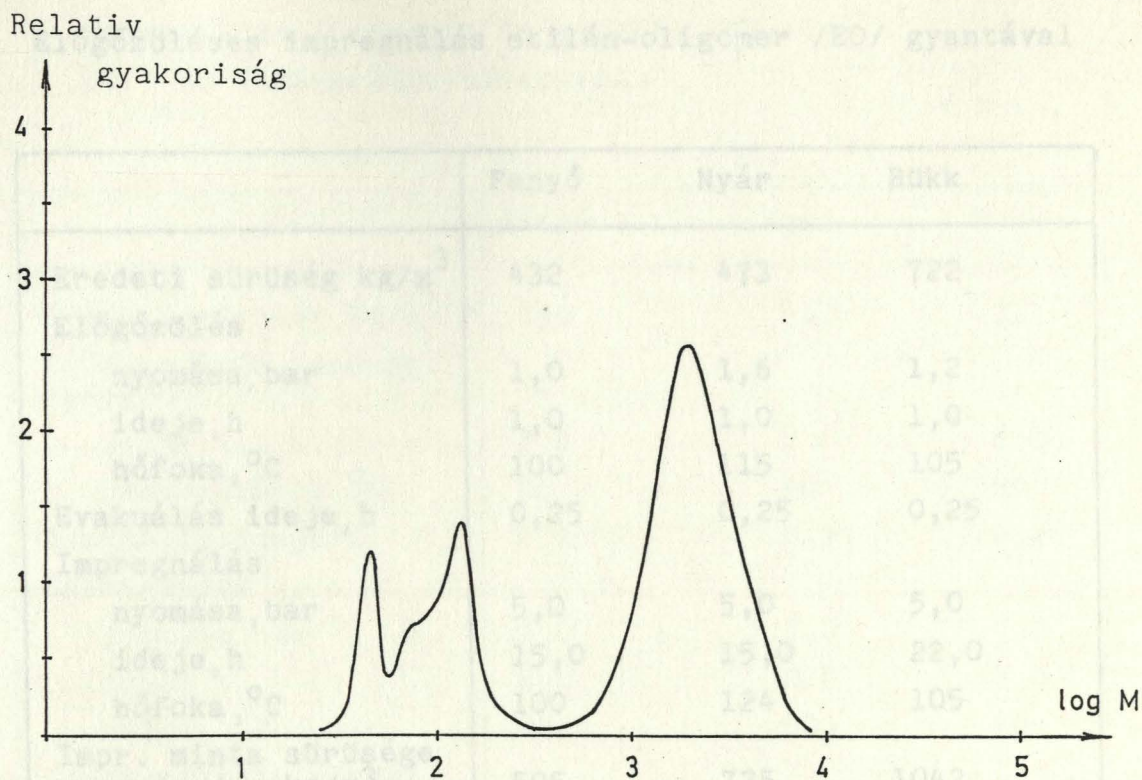
E helyen mutatunk be részleteket abból a munkánkból /B.432/ amelynek során a szakirodalomban elsőként kis molekula-tömegű olefingyantával társítottuk a fát.

Az etilénviasznak is nevezett, etilén-oligomer /EO/ gyanta a nagynyomású polietiléngyártás mellékterméke, így hazánkban is évenként ezer tonnás nagyságrendben keletkező anyag. Az EO gyanták tipikus felhasználása: forró-ömladék /hot melt/-ragasztók, kasirozó és bevonóanyagok, fényezőanyagok, továbbá műanyagipari segédanyagok. A PVC feldolgozásban jelentős mennyiségben használják feldolgozást segítő csuszátóanyagként.

Az általunk felhasznált, TVK eredetű EO gyanta 60° alatti lágyuláspontu, $0,85\text{--}0,87 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű, szobahőfokon szilárd, 50° felett klórozott oldószerekben és aromásokban oldható anyag. A molekulatömeg-eloszlást jellemző gélpermeációs görbék közül egy tipikusát a 18. ábra mutat.

Előgőzöléses, monomercserés impregnálás ST:AN:UP gyantával

	Fenyő	Nyár	Bükk	Hárs	Kőris	Gyertyán
Eredeti sűrűség kg/m^3	470	481	668	532	698	728
Előgőzölés: nyomása, bar	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
ideje, h	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
hőfoka $^{\circ}\text{C}$	108	107	107	107	107	107
Áztatás akrilnitrilben:						
nyomás, bar	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
idő, h	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
hőfok $^{\circ}\text{C}$	45	56	56	56	56	56
Impregnálás ST:AN:UP gyantával:						
nyomás, bar	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
idő, h	20	20	20	20	20	20
hőfok $^{\circ}\text{C}$	25	30	30	30	30	30
Az impregnált minta sűrűsége kg/m^3	713	1011	1091	1051	1059	1021
A polimerizáció ideje, h	36	36	36	36	36	36
dózisa, kGy	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
A polimerizált kompozit sűrűsége kg/m^3	722	1023	1058	984	1049	1024
" " polimertartalma kg/m^3	243	495	386	437	372	215
Szintetikus polimertartalom a termék %-ában	33,6	48,4	36,5	44,4	35,5	21,0



18. ábra

A TVK egy tipikus etilénoligomer /EO/ gyantájának molekula-tömeg-eloszlása

A felhasznált EO gyanta tehát inhomogén móltömeg eloszlású, fő hányadában 1000-10.000 közötti móltömegű.

E gyantával kétfajta társított rendszert állítottunk elő. Az egyik az előgőzölt fának forró EO gyantával történő egyszerű impregnálásával készült. A másik fajta kompozitot úgy állítottuk elő, hogy az EO gyantát 80°-on feloldottuk azonos mennyiségű sztirol monomerben, ezzel impregnáltuk a fát, majd a felitatott rendszert a fában sugárzásos iniciálással polimerizáltuk. Az egyszerű EO gyantás impregnálás körülményeit és eredményét a 6. táblázat mutatja.

Előgőzőléses impregnálás etilén-oligomer /EO/ gyantával

	Fenyő	Nyár	Bükk
Eredeti sűrűség kg/m ³	432	473	722
Előgőzőlés			
nyomása, bar	1,0	1,6	1,2
ideje, h	1,0	1,0	1,0
hőfoka, °C	100	115	105
Evakuálás ideje, h	0,25	0,25	0,25
Impregnálás			
nyomása, bar	5,0	5,0	5,0
ideje, h	15,0	15,0	22,0
hőfoka, °C	100	124	105
Impr. minta sűrűsége kg/m ³	505	725	1042
Gyantafelvétel kg/m ³	73	252	364
Oligomer gyantatartalom a termék %-ában	14,4	34,8	33,6

A EO-ST /50:50/ gyantakeverékekkel társított rendszerek impregnálásának, illetve polimerizációjának adatait a 7. táblázaton állítottuk össze. A kompozitok műszaki tulajdonságaira az 5.3 fejezetben térünk vissza.

5.1.4 Trópusi fafajták impregnálhatósága

A föld szárazföldi felületének 29 %-át, kerekén 4 milliárd hektárt borító erdőségeknek több mint a fele trópusi erdő. E dus vegetációju tájak többnyire azonban még ma is feltáratlan, a módszeres fagazdálkodásba be nem vont őserdők. A fakitermelés egyrészükből infrastrukturális okok miatt megoldhatatlan. A vegyes erdők másik kisebb részéből a keresett fafajtákat rendszertelen válogatással, módszeres irtás és főleg: újraültetés nélkül termelik ki.

7. táblázat

Impregnálás EO gyanta és sztírol /EO-ST/
50 : 50 tömegarányu oldatával

	Fenyő	Nyár	Bükk
Eredeti sűrűség kg/m ³	490	360	711
Előmelegítés, normál nyomáson			
ideje h	2.0	2.0	2.0
hőmérséklete °C	80	80	80
Evakuálás ideje h	0,25	0,25	0,25
Impregnálás			
nyomása bar	7,0	7,0	7,0
ideje h	8,0	8,0	8,0
hőfoka °C	80	80	80
Impregnált fa sűrűsége kg/m ³	647	557	1059
Gyantafelvétel kg/m ³	157	197	348
Sugárzásos polimerizáció /szobahőfokon/			
dózisteljesítménye Gy/h	200	200	200
összdózis kGy	12	12	12
A társított rendszer gyantatartalma			
a termék %-ában	24,2	35,4	32,9

A kitermelt fa helyi vagy export hasznosításának egyaránt jelentős gátja e trópusi fafajták sokszor instabil, kevésbé ellenálló szerkezete. A trópusi párás melegben, a bőséges esőzónában gyorsan növő /rendszerint évgyűrűk nélküli szerkezetű/ fafajták biológiai és atmoszférikus károsítókkal szembeni stabilitása sokkal kisebb, mint a mérsékelt vagy hideg égövi fafajtáké. A biológiai kártevők /rovarok, gombák, stb./ és a trópusi klíma együttes hatására a kidöntött rönkök gyakran károsodnak, mielőtt még a fűrésziparba vagy funérhántolásra kerülnének.

E fafajok tehát méginkább indokolják a vegyi védelmet, az impregnálással való kezelést. A jelen disszertáció vizsgálatait, kutatásait módomban állt alkalmazni Dél-Amerika egyik jelentős trópusi országában, Venezuelában, ahol a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség, illetve az ENSZ Fejlesztési Szervezete, az UNDP megbízásából három évig dolgoztam a trópusi faanyagok műanyaggal való társításán. Caracasban az "Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas"-ban, illetve Meridában, az "Universidad de los Andes" kötelékébe tartozó "Laboratorio Nacional de Productos Forestales" közreműködésével széles körű "ernyő-vizsgálatot" /screening/ végeztünk az Amazonas vidék trópusi fáinak impregnálhatóságáról.

A következő, 8. táblázat 12 dél-amerikai trópusi fafajta impregnálhatóságáról szerzett tapasztalatainkat mutatja be. A kb. 50 g-os minták impregnálását 30 perces evakuálással kezdtük, majd 120 percig normál nyomású MMA monomerrel árasztottuk el a rendszert. Az impregnált mintákat visszamérés után szobahőfokon 700 Gy/h dózisteljesítmény mellett 15 kGy dózissal sugároztuk be.

A 8. táblázatból látható, hogy e trópusi fafajták jelentős része tulnyomás nélküli impregnálással is jól itatható. A további vizsgálatokhoz azokat a fajtákat alkalmaztuk, amelyek magas póruskitöltési %-ot mutattak, tehát könnyen impregnálhatók, és monomerfelvételük szerkezetileg is homogén volt. Megjegyzendő, hogy homogén műanyag-impregnálással e fajták felülete sokkal jellegzetesebb lett; természetes szépségük, rajzolatuk a matt, csiszolt felületen méginkább kiemelkedővé vált.

A következő, 9. táblázat az alaposabb vizsgálatok körébe bevont 6 trópusi fafajta impregnálhatóságát mutatja be nagyobb /60x60x500 mm-es/ mintákon és többféle monomerkeverékekkel. Az impregnálást itt is 30 perces evakuálással kezdtük, majd szobahőfokon át 5 bar tulnyomással impregnáltuk a különféle monomerkeveréseket. Látható, hogy a tulnyomás alig változtat az impregnálás hatékonyságán, a monomerfelvételen - így tehát tulnyomásra lényegében nincs szükség.

8. táblázat

Néhány trópusi fafajta impregnálása metilmetakriláttal

Fafajta	Sűrűség		Monomer- felvétel kg/m ³	Pórus- kitöltés %	Kompozit sűrűség kg/dm ³	Monomer konverzió %
	Eredeti kg/dm ³	Impregnált kg/dm ³				
APAMATE /Tabebuia rosea/	0,63	0,96	325	59,6	0,87	73,0
CAOBA /Swietenia macrophylla/	0,51	0,74	224	35,5	0,68	69,5
CEDRO /Cedrella odorata/	0,47	0,82	349	52,7	0,68	60,3
GIRASOL /Jacaranda superba/	0,41	0,97	535	82,0	0,90	89,0
MIJAO /Anacardium excelsum/	0,45	0,50	49	6,3	0,44	0
MUREILLO /Erismia uncatum/	0,59	1,09	482	84,2	1,02	85,3
PARDILLO /Terminalia sp./	0,57	0,82	266	48,3	0,75	74,0
SAMAN /Pithecellobium jupumba/	0,70	0,95	188	37,2	0,83	61,4
SANGRE DRAGO /Pterocarpus vernalis/	0,52	1,02	498	83,0	0,97	91,0
SAQUI-SAQUI /Bombacopsis sp./	0,48	0,52	44	7,3	0,49	22,0
SANGRON /Hieronyma laxiflora/	0,71	1,05	333	68,0	0,97	74,4
TROMPILLO /Guarea trichilioides/	0,69	0,85	142	27,8	0,81	69,0

Néhány trópusi fafajta impregnálhatósága vinilmonomer-keverékekkel

Fafajta	APAMATE	GIRASOL	MUREILLO	SAMAN	S-DRAGO	SANGRON
Eredeti sűrűség, kg/m ³	668	440	627	564	650	728
Az impregnált fa sűrűsége kg/m ³						
MMA	1002	979	1159	882	1046	1047
MMA-UP	958	955	1026	710	1032	1025
ST-AN	955	941	1102	893	1087	1060
ST-AN-UP	941	936	1067	768	1035	1013
Monomerfelvétel, kg/m ³						
MMA	325	532	504	270	399	308
MMA-UP	282	509	404	174	383	296
ST-AN	290	500	478	329	436	326
ST-AN-UP	273	501	440	241	386	306
Végső szintetikus polimertartalom a termék %-ában						
MMA	31,0	53,6	42,5	29,1	36,0	26,9
MMA-UP	28,4	52,4	38,2	22,1	35,9	27,3
ST-AN	29,0	49,2	42,5	35,8	39,7	29,9
ST-AN-UP	28,2	52,0	40,3	30,6	36,3	29,4

A keverékek tömegaránya: MMA-UP = 80:20; ST-AN = 60:40; ST-AN-UP = 54:32:14

5.2 A polimerizáció technológiája a vinilmonomerrel impregnált fában

5.2.1 A sugárhatáskémiai uton iniciált polimerizáció

A fában felitatott vinilmonomert /vagy monomerek keverékét/ polimerizálhatjuk hőre bomló iniciátorokkal, vagy sugárhatáskémiai iniciálással. Olyan /redox/ iniciátorrendszereket /pl. amelyek szerves peroxid mellett oldott fémsót és/vagy tercier amint tartalmaznak/, amelyek időzithetően rövid inhibíciós periódus után szobahőmérsékleten is teljesmértékű és ésszerű sebességű polimerizációt okoznak, itt nem használhatunk. A "csak" hőre bomló iniciátorokat tartalmazó monomeroldat is veszélyessé teszi az impregnáló berendezésben végzett munkát, és kockázattá a fel nem itatott "éles" monomerkeverék újabb impregnálási ciklus/ok/-ba való visszavezetését.

A gamma fotonokkal vagy a gyorsított elektronokkal iniciált polimerizációs technika előnyeit a hagyományos kémiai iniciálással szemben a szakirodalom az elmúlt két-három évtizedben részletesen kifejtette /A.19,20,27-34/. Annyi bizonyos, hogy ezek az előnyök a - nagyarányú kutatási és fejlesztési munkák ellenére, korábban ígéretes területeken, mint pl. az alaposan kutatott olefin-polimerizáció, a különféle kopolimerek előállítása vagy a műszálak ojtásos kopolimerizációja területén - mindezekig nem vezettek nagyiparilag megvalósított, életképes eljárásokhoz. Pedig maga a sugárkezelési technika - elsősorban a sugárzásos sterilizálás és a polietilén térhálósítás ipari sikerei révén - nagyot fejlődött az elmúlt negyedszázadban. Nagyon valószínű, hogy éppen a technikai háttér fejlődésének leggyorsabban felfelé ívelő ágán: a betonvédelmet nem igénylő /"self-shielded"/ elektrongyorsítók révén újra megjelennek a sugárzásos polimerizáció legfőbb technológiai előnyei, amelyek a következőkben foglalhatók össze.

- a/ A sugárzásos polimerizáció zérus aktiválási energiával iniciálható, tehát magasabb hőmérsékletet nem igénylő, hidegen indítható és így rendkívül energiatakarékos láncreakció, amelyet az iniciálás és a láncnövekedés /propagáció/ lépéseinek szétválasztottsága miatt igen könnyű kézbe tartani.
- b/ Sugárzásos iniciálással a kívánt helyen, lokálisan /"in situ"/ hozhatunk létre szintetikus polimerrendszert, tehát pl. vékony rétegben, valamilyen szubsztrátum felületén, vagy két másik réteg között, vagy üreges rendszerek belsejében, belső felületén, pl. duzzasztott sejtfalban vagy akár egy mikroelektronikai alkatrész felületén, illetve rétegei között.
- c/ A sugárzásos iniciálás olyan hatékony, jól szabályozható, erőteljes és nem szelektív módszer, amely aktiv centrumokat, gócokat, /gerjesztési helyeket, szabad gyököket, peroxi-csoportot, stb./ teremt a legkülönbözőbb anyagvázon, pl. ásványi töltőanyagon, üvegen, más szervetlen vagy szerves polimeren, élettelen eredetű vagy biomassza szubsztrátumon is, adott esetben egyidejűleg a jelenlévő és "hagyományosan" könnyen aktiválható vegyületcsoportok, pl. a vinil jellegű kettős kötések gyökös iniciálásával.
- d/ Mindezek alapján a polimerizáció sugárkémiai iniciálási módszere elsősorban egymástól távoli kémiai rendszerek társítására alkalmas. E módszerrel jó esélyünk van arra, hogy kémiai reakcióképesség tekintetében igen távol álló, és fizikai megjelenésükre nézve is igen eltérő karakterű anyagokból összetett, kompozit szerkezeti anyagokat hozzunk létre. A sugárkémiai technológia manapság leggyorsabb iramban fejlődő eljárásaival éppen ilyen kompozitokat gyártanak, úgy mint:
 - lakk és festékbevonat készítés papíron, műanyagon, fán, fémen,
 - többrétegű rendszerek közbülső rétegeinek sugárkezelése, laminált műanyagfóliákban,

- mágneses adatrögzítő rendszerek /magnószalag, videoszalag, floppy-disc/ fémoxidtartalmu polimer rétegeinek kialakítása hőre érzékeny műanyagfilmen és lemezen,
- elektronikai alkatrészek, pl. VLSI /very large scale integrated/ áramköri elemek elektronsugárral kezelhető bevonása /electron-beam resist lakkal/, stb.

A természetes polimerek és a szintetikus műanyagok általunk vizsgált társított rendszerei, kompozitjai is ide tartoznak.

Bár a fa-műanyag kompozitok sugárkémiai technológiája a tengeren túl már évek óta bevezetett és jól működő eljárás, a nyilvánvalóan know-how-ként kezelt részletekről a gyártó cégek nem közlékenyek. A korábbi kísérleti üzemekről is csak elvétve lehet adatot találni, pl. Hills és Dalton /B.33,38/ továbbá Singer /B.101/ munkáiból. A nagyüzemileg is bevált, működő technológiákról csak mozaikképet állíthatunk össze Taylor /B.100/, Green /B.121/, Witt /B.278,405/ és Meyer /B.404,425/ publikációiból.

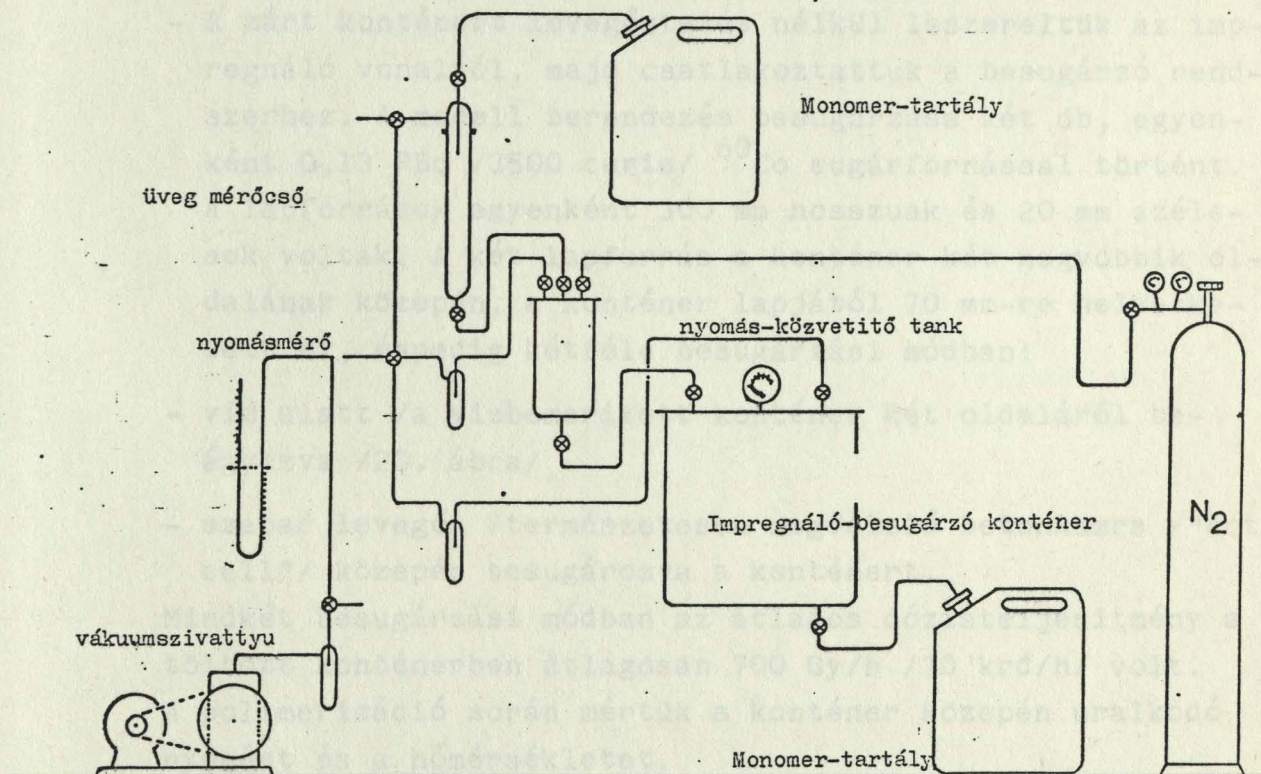
- A következőkben saját kísérleti üzemi tapasztalatainkból /B.150,216,282,352,411/ szeretnénk a legfontosabbakat bemutatni és megvitatni.

5.2.2 A fában lefolytatott vinilpolimerizáció technológiai modellezése

Miután a gyökös polimerizáció kivitelezhetőségéről a vizsgált fafajták többségénél laboratóriumi kisminták polimerizációja során meggyőződünk /4.2-4.3 fejezetek/ és a továbbiakban az impregnálást kis- és nagyméretű famintákon kidolgoztuk /5.1.1-5.1.4 fejezetek/, a soron következő feladat volt a sugárzásos polimerizáció technikájának, technológiájának kidolgozása üzemi méretben.

Ennek modellezésére elkészítettük a tervezett kísérleti üzem redukált méretű, de azonos szerkezeti elemekből és szerkezeti anyagból /saválló acél/ készült funkcionális modelljét.

Az impregnálás és a polimerizáció a berendezés azonos részében, az impregnált faminta átrakása nélkül történt. A modell berendezés impregnáló és besugárzó konténere kb. 10 dm^3 hasznos térfogatu, $15 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ belső méretű volt. /19. ábra/. A berendezést és a vele szerzett tapasztalatokat részletesen leírtuk /B.282/, itt csak vázlatosan ismertetjük.



19. ábra

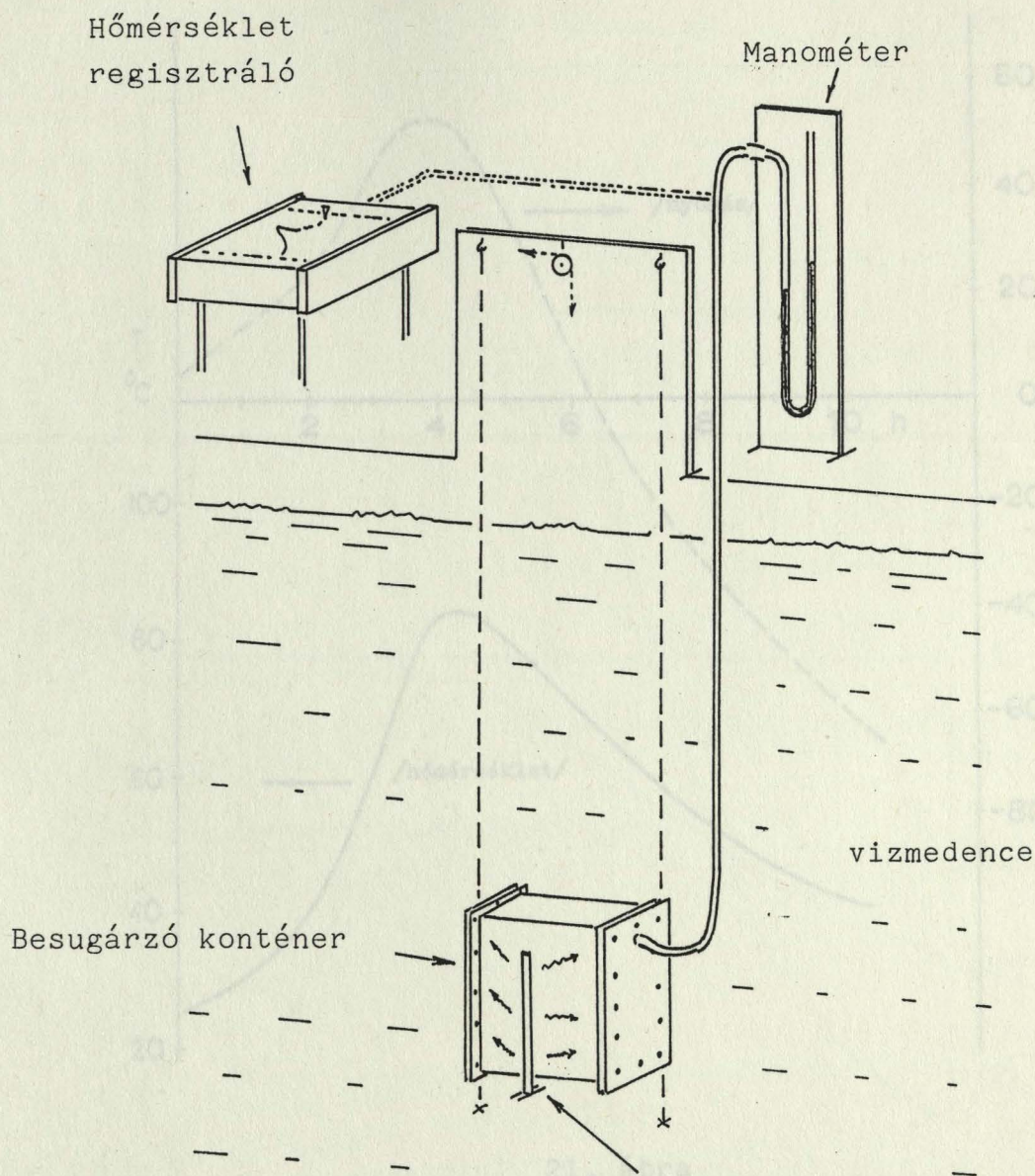
Technológiai modell fa-impregnáláshoz

Egy tipikus technológiai folyamat a modell berendezésben a következő lépésekből állt:

- Az impregnáló konténert megtöltöttük 12 db, $140 \times 290 \times 22 \text{ mm}^3$ méretű kezelendő famintával.
- Megfelelő műkaucsuk tömitést használva lezártuk a konténert, és csatlakoztattuk az impregnáló vonalhoz,
- 30 perces evakuálás után a konténert feltöltöttük a megfelelő vinilmonomer keverékkel, majd 3 órán át 800 Hgmm / $\Delta P = 1,05 \text{ bar}$ / tulnyomást adtunk rá N_2 gázzal.
- Ezután a fel nem szivott monomert lefuvattuk, visszavezettük a monomer tárolóba újbóli felhasználásra.
- A zárt konténert levegőztetés nélkül leszereltük az impregnáló vonalról, majd csatlakoztattuk a besugárzó rendszerhez. A modell berendezés besugárzása két db, egyenként $0,13 \text{ PBq}$ / 3500 curie / ^{60}Co sugárforrással történt. A lapforrások egyenként 300 mm hosszúak és 20 mm szélesek voltak. A két lapforrás a konténer két nagyobbik oldalának közepén, a konténer lapjától 70 mm -re helyezkedett el, éspedig kétféle besugárzási módban:
- viz alatt /a vizbemerített konténer két oldaláról beágyazva /20. ábra/
- szabad levegőn /természetesen megfelelő betonkamra /"hot-cell"/ közepén besugározva a konténert.

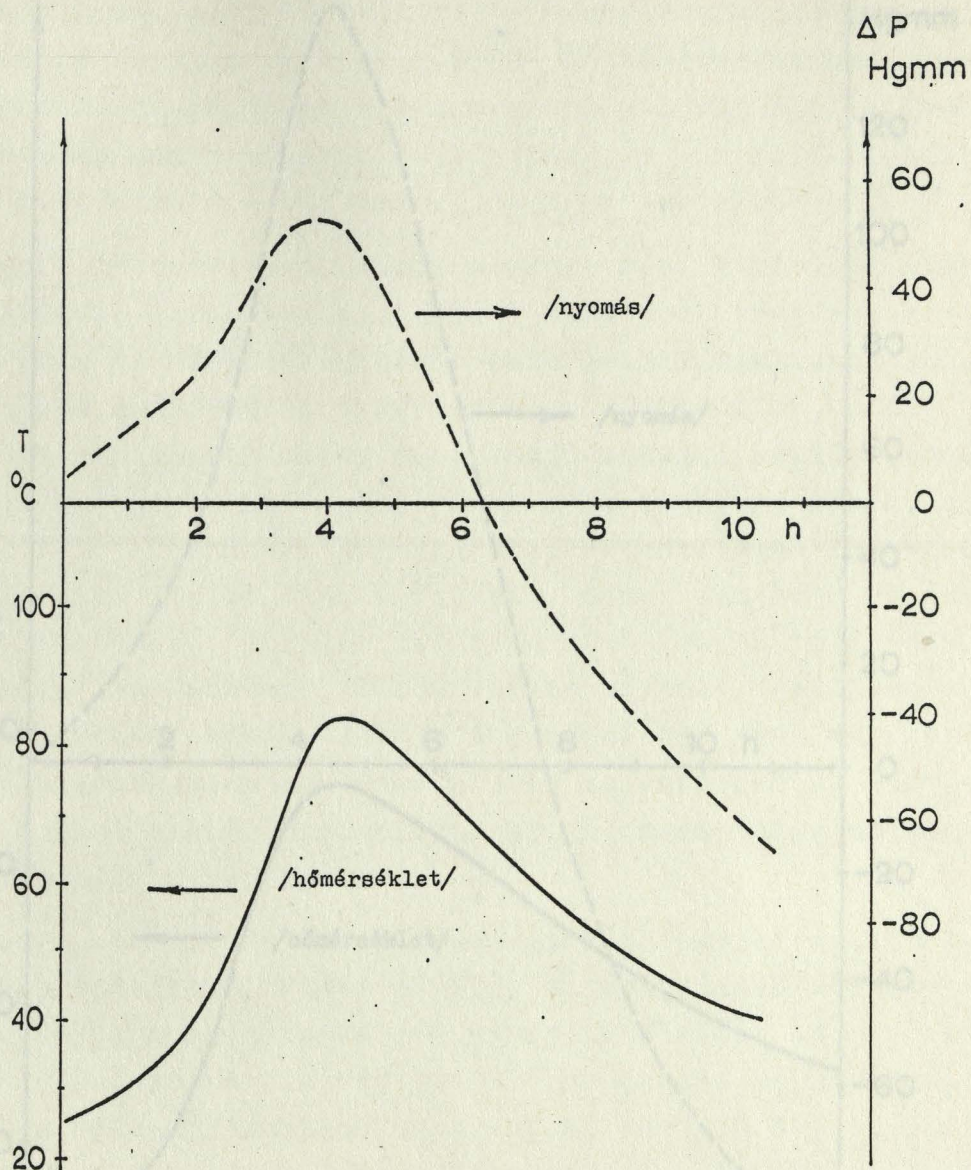
Mindkét besugárzási módban az átlagos dózisteljesítmény a töltött konténerben átlagosan 700 Gy/h / 70 krd/h / volt. A polimerizáció során mértük a konténer közepén uralkodó nyomást és a hőmérsékletet.

A polimerizáció lefutása a 4.2 szakaszban már bemutatott jellegű görbéket adott. A következő ábrákon példaként bemutatjuk a hőmérséklet és a nyomásváltozás lefutását viz alatti /21. ábra/ és viz feletti /22. ábra/ besugárzásban.



20. ábra

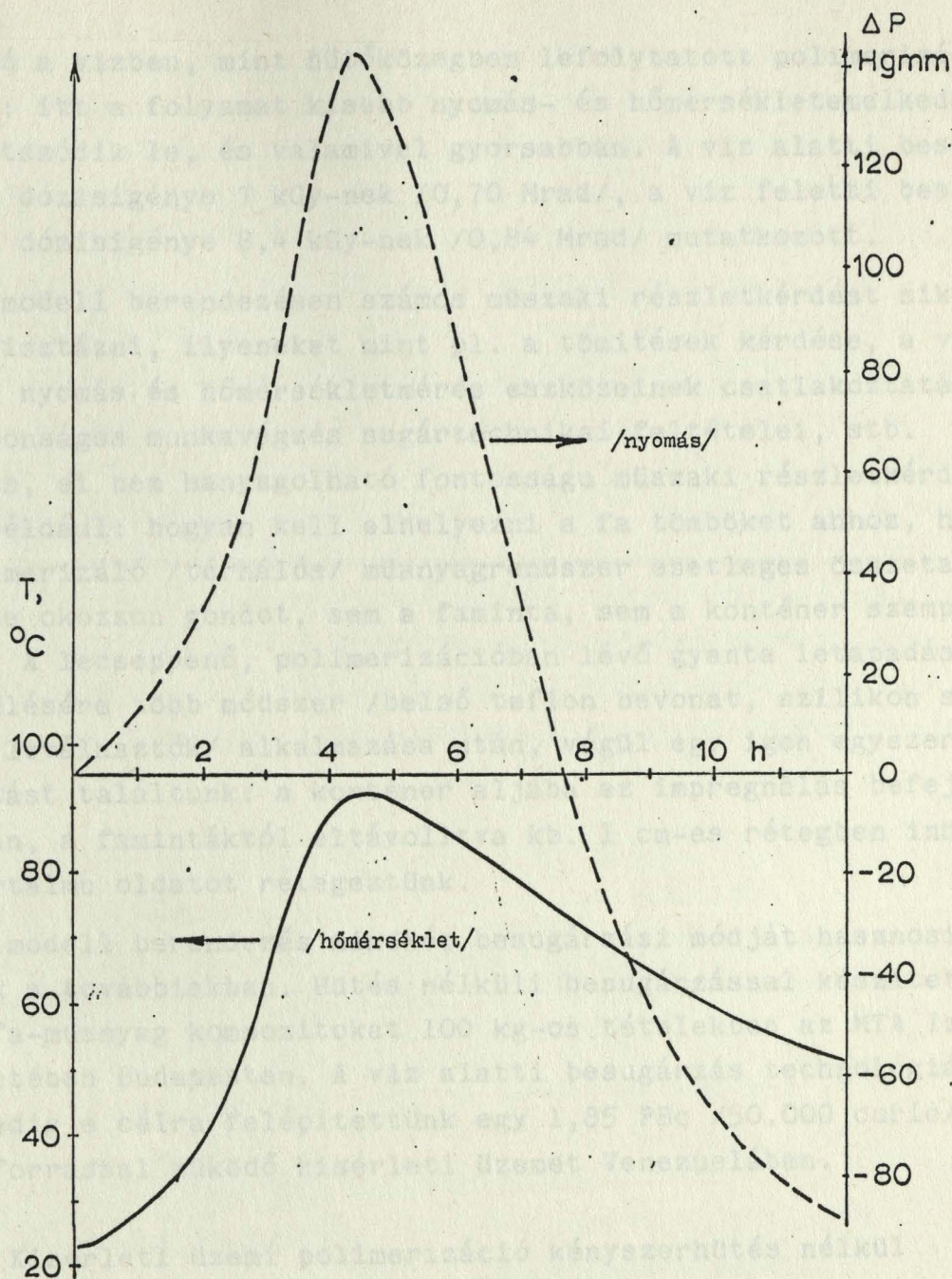
A modell-besugárzó vázlata, víz alatti besugárzási helyzetben.



21. ábra

Hőmérséklet és nyomásváltozás ST.AN.UP rendszer polimerizációja során S. drago fában, viz alatti besugárzásban

$$D t^{-1} = 700 \text{ Gy/h} / 70 \text{ krad/h/}$$



22. ábra

Hőmérséklet és nyomásváltozás ST.AN.UP rendszer polimerizációja során S. drago fában, víz feletti besugárzásban

$$Dt^{-1} = 700 \text{ Gy/h} / 70 \text{ krad/h/}$$

Látható a vízben, mint hűtőközegben lefolytatott polimerizáció előnye: itt a folyamat kisebb nyomás- és hőmérsékletemelkedéssel játszódik le, és valamivel gyorsabban. A víz alatti besugárzás dózsisigénye 7 kGy-nek /0,70 Mrad/, a víz feletti besugárzás dózsisigénye 8,4 kGy-nek /0,84 Mrad/ mutatkozott.

A modell berendezésen számos műszaki részletkérdést sikerült tisztázni, ilyeneket mint pl. a tömitések kérdése, a víz alatti nyomás- és hőmérsékletmérés eszközeinek csatlakoztatása, a biztonságos munkavégzés sugártechnikai feltételei, stb. Tipikus, el nem hanyagolható fontosságú műszaki részletkérdés volt például: hogyan kell elhelyezni a fa tömböket ahhoz, hogy a polimerizáló /térhálós/ műanyagrendszer esetleges összetapadása ne okozzon gondot, sem a faminta, sem a konténer szempontjából. A lecseppenő, polimerizációban lévő gyanta letapadásának elkerülésére több módszer /belső teflon bevonat, szilikon spray, egyéb leválasztók/ alkalmazása után, végül egy igen egyszerű megoldást találtunk: a konténer aljába az impregnálás befejezése után, a famintáktól eltávolítva kb. 1 cm-es rétegben inhibítortartalmu oldatot rétegeztünk.

A modell berendezés mindkét besugárzási módját hasznosítottuk a továbbiakban. Hűtés nélküli besugárzással készítettünk fa-műanyag kompozitokat 100 kg-os tételekben az MTA Izotóp Intézetében Budapesten. A víz alatti besugárzás technológiájával pedig e célra felépítettünk egy 1,85 PBq /50.000 curie/⁶⁰Co forrással működő kísérleti üzemet Venezuelában.

5.2.3 Kísérleti üzemi polimerizáció kényszerhűtés nélkül

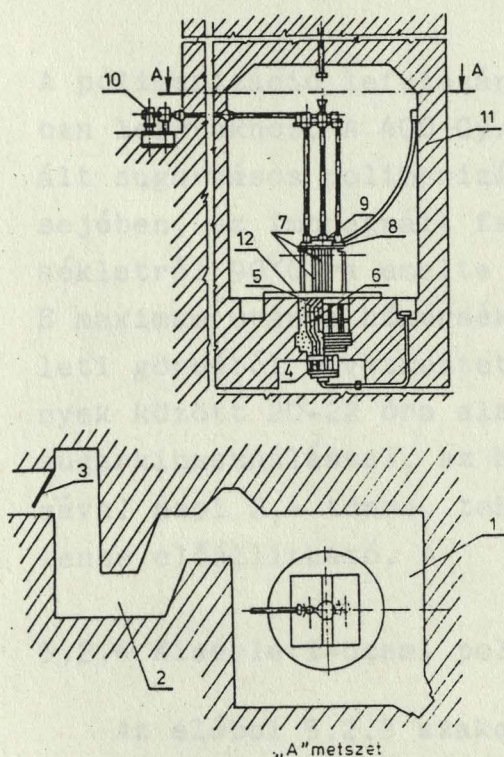
E kísérleti üzemi gyártás során az MTA Izotóp Intézetének GBL típusu, több célú gamma besugárzó berendezését használtuk. Ezt a sokoldaluan hasznosítható, félüzemi besugárzási technikákra kiválóan alkalmas berendezést 1968-ban építették, azóta is működik, időközben ismételten továbbfejlesztett formában.

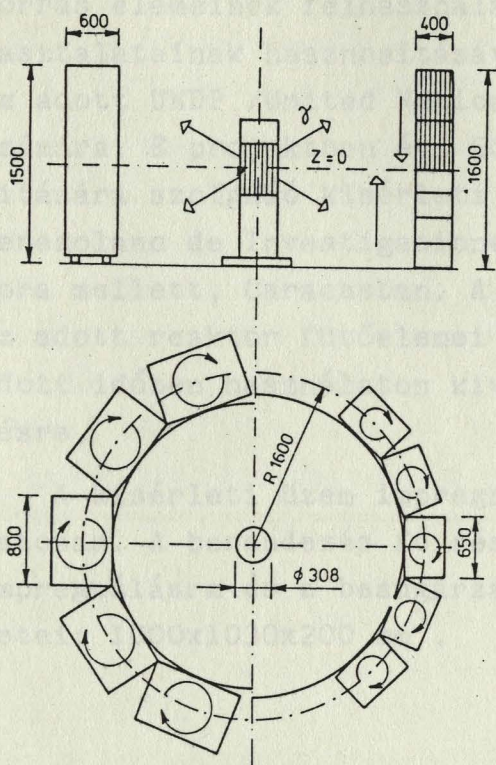
Névleges aktivitása 5 PBq /135 kCi/ ^{60}Co , a kísérletek idején tényleges aktivitása 3 PBq körüli volt. E berendezésről részletes leírás jelent meg az utóbbi időben /A.31/. A sugárberendezés vázlata a 23. ábrán látható. Az impregnált faanyagot /650x150x25 mm³ méretű táblákat/ tizesével polietilén zsákokba zárva a GBL sugárüzemben rendszeresített 520x720x1220 mm³ hasznos méretű kerek konténerkocsikban sugároztuk be. E konténereket a sugárforrás körül körkörös / $\varnothing = 240$ cm/ helyeztük el /24. ábra/. Egy konténerben mintegy 160 kg impregnált faanyag volt, a forrás körül az alkalmazott átlagos dózisteljesítmény szintjén / $\text{dt}^{-1} = 400$ Gy/h/ 8 kocsi fért el. E dózisteljesítménynél a sztírol-akrilnitril-poliszter /60:40:20 arányu/ keverékének teljes polimerizációjához pl. bükkfában 46,8 órás besugárzást alkalmazunk /össz. dózis: 19,2 kGy/. A ciklus felénél a dózis egyenletessége céljából a besugárzást megszakítva a kocsikat megfordítottuk.

23. ábra

Az MTA Izotóp Intézete GBL típusu ^{60}Co besugárzója /A.31/

1. besugárzóterem
2. labirintus
3. ajtó
4. sugárforrás tároló
5. vassörét védelem
6. tárolócsatornák
7. munkacsatornák
8. rögzítő állvány
9. elektromágneses emelőlap
10. hajtómű
11. vasbetonvédelem
12. saválló acéllemez





24. ábra

Impregnált faminták gamma
besugárzása
/konténer kocsikban, hűtés
nélkül/ /A.31/

Tipikus dózisteljesítmény:
400 Gy/h /= 40 krad/h/

A polimerizáció lefutásának menete hasonló volt a 4.3 szakaszban leírtakhoz. A 400 Gy/h átlagos dózisteljesítménnyel iniciált sugárzásos polimerizáció a nem hűtött konténerkocsik belsőjében, az impregnált faminták kötegének közepén szobahőmérsékletre 90°C-ra emelte a hőmérsékletet a 3.-4. órában.

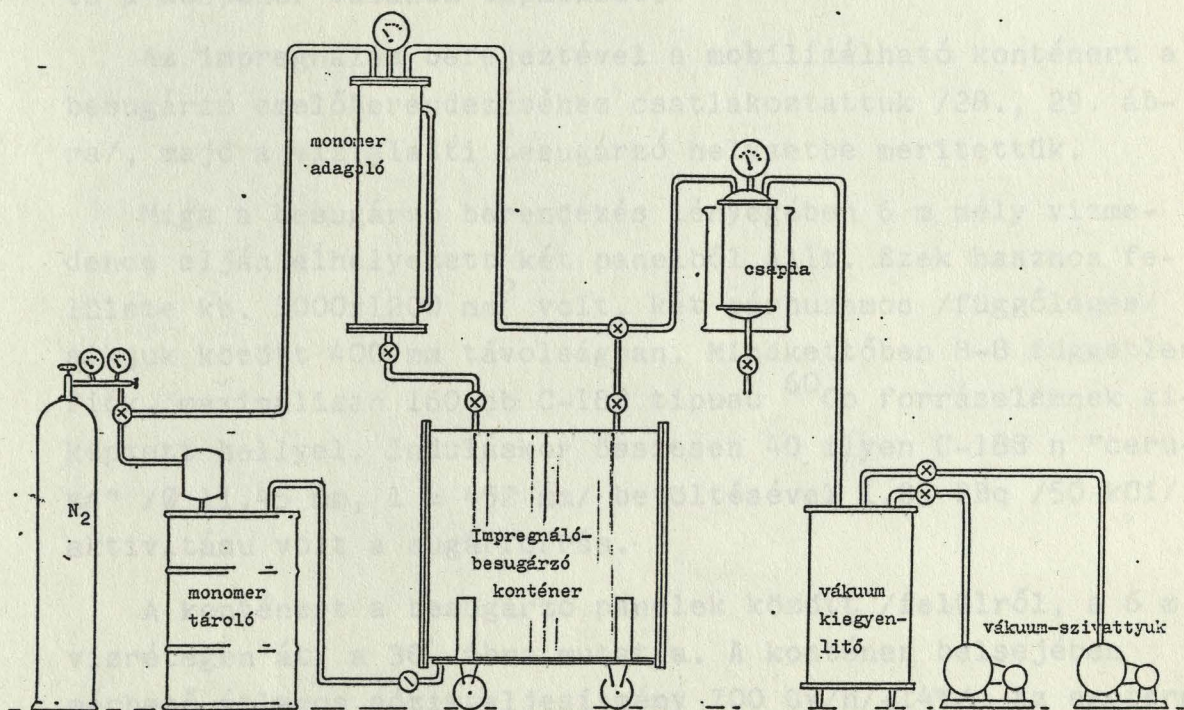
E maximum után a hőmérséklet fokozatosan csökkent. A hőmérsékleti görbéből következtethetően a polimerizáció ilyen körülmények között 20-22 óra alatt teljes. Számításaink szerint ilyen sugárkihasználással, az MTA Izotóp Intézetének GBL sugárforrásával napi 2,4 tonna, tehát kb. évi 800 to fa-műanyag kompozit lenne előállítható.

5.2.4 Kísérleti-üzemi polimerizáció hűtött rendszerben

Az előbbi 5.2.3 szakaszban leírt modell-berendezéssel szerzett tapasztalatokat félüzemi próbagyártásban hasznosítottuk.

Az Atomic Energy of Canada /AECL/ C-188 típusu ^{60}Co sugárforrás elemeinek felhasználásával és modell-berendezésünk tapasztalatainak hasznosításával félüzemi besugárzót tervezett az adott UNDP /United Nations Development Program/ projekt számára. E projektben évi 50 tonna fa-műanyag kompozit előállítására szolgáló kísérleti üzemet építettünk fel az Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas kísérleti atomreaktora mellett, Caracasban. A kísérleti üzem besugárzó rendszere az adott reaktor fűtőelemei átrakodásának céljára épített /az adott időben használaton kívüli/ vízmedencében került elhelyezésre.

A kísérleti üzem impregnáló vonalát a 25. ábra mutatja vázlatosan. A berendezés fő része a mobilis konténer, amely az impregnálásra és a besugárzásra egyaránt szolgált. Fő belső méretei: $1000 \times 1030 \times 200 \text{ mm}^3$.



25. ábra

Évi 50 tonna kapacitású fa-műanyag kompozitot gyártó kísérleti üzemünk impregnáló vonalának vázlata.

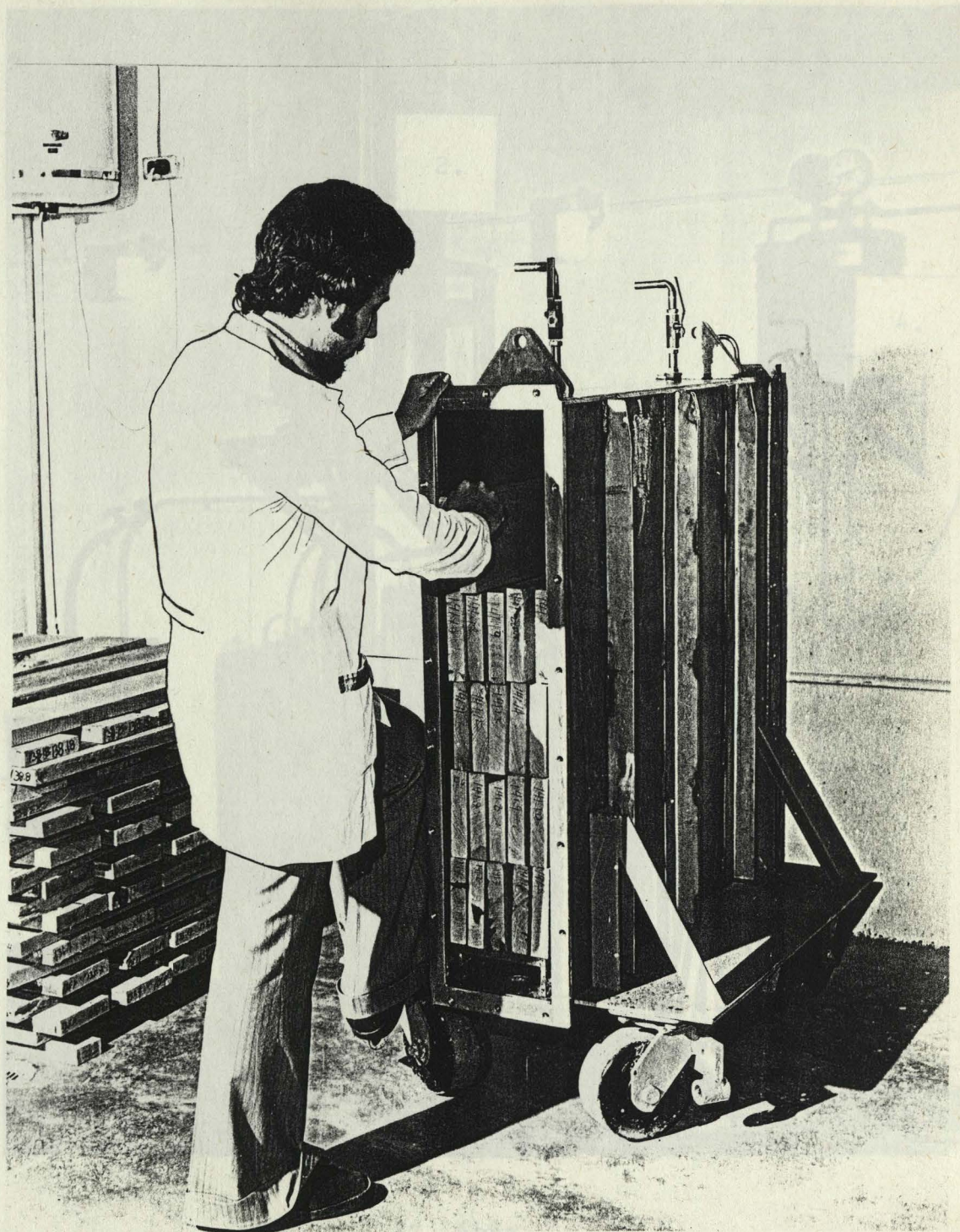
Egy tipikus töltés e konténerben 36 db $148 \times 29 \times 1020 \text{ mm}^3$ méretű deszkából állt /26. ábra/. A fával megtöltött és lezárt konténert a vákuum-vonalhoz csatlakoztattuk /27. ábra/.

Az impregnálás tipikus menete a következő volt: a konténerre 0,02 bar-nál jobb vákuumot kapcsoltunk 1 órán át. Ezután beszivtunk a konténerbe a kalibrált adagolóhengerből 100 kg monomerkeveréket /pl. ST-AN-UP 48:32:20 tömegarányú keveréket/. 8 órás impregnálás során közönséges nyomáson egy tipikus lombos /kemény/ fafajta, a Sangre de drago /amely a hazai bükkfához hasonló szerkezetű fa/ egy töltetnyi mennyisége e konténerben 39 kg monomerkeveréket vett fel. A maradék 61 kg monomerkeveréket enyhe N_2 túlnyomással visszavezettük a monomertárolóba a következő impregnáláshoz. A lecsapolás után a tank fenekére 1,5 l vizes benzokinon /1,5 %/ oldatot rétegeztünk /anélkül, hogy fával érintkezne/, hogy megakadályozzuk a lecseppenő monomerkeverék polimerizációját és a konténer falához tapadását.

Az impregnálás befejeztével a mobilizálható konténert a besugárzó emelőberendezéséhez csatlakoztattuk /28., 29. ábra/, majd a víz alatti besugárzó helyzetbe merítettük.

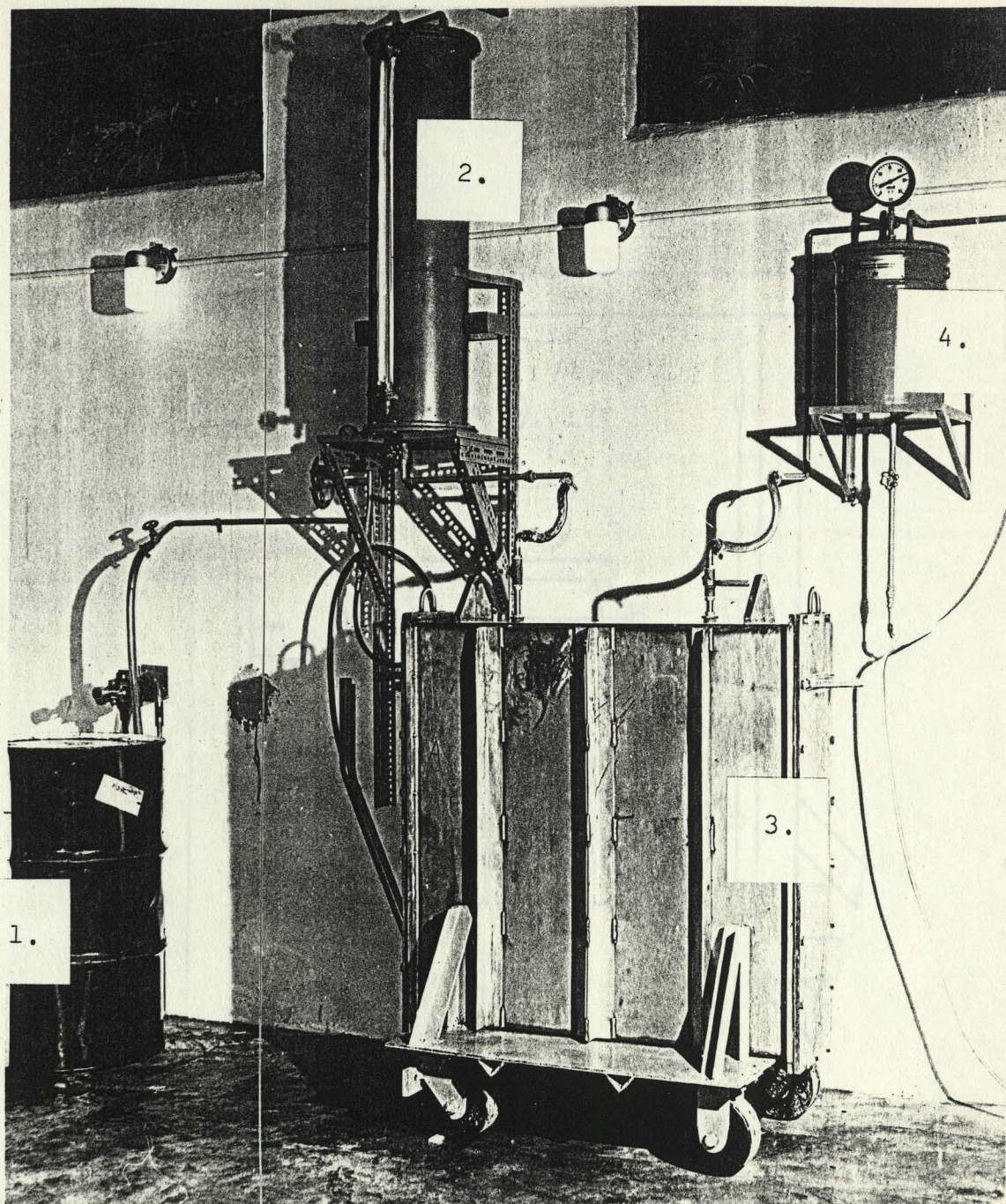
Maga a besugárzó berendezés lényegében 6 m mély vízmedence alján elhelyezett két panelből állt. Ezek hasznos felülete kb. $1000 \times 1200 \text{ mm}^2$ volt, két párhuzamos /függőleges/ síkjuk között 400 mm távolságban. Mindkettőben 8-8 független fiók, maximálisan 160 db C-188 típusu ^{60}Co forráselemnek kialakított hellyel. Induláskor összesen 40 ilyen C-188 n "ceruza" / $\varnothing 11,45 \text{ mm}$, $l = 452 \text{ mm}$ / betöltésével 1,85 PBq /50 kCi/ aktivitású volt a sugárforrás.

A konténert a besugárzó panelek között /felülről, a 6 m vízrétegen át/ a 30. ábra mutatja. A konténer belsejében mérhető átlagos dózisteljesítmény $700 \text{ Gy/h} \pm 14\%$. Az exoterm polimerizációs folyamat ebben a vízzel hűtött rendszerben



26. ábra

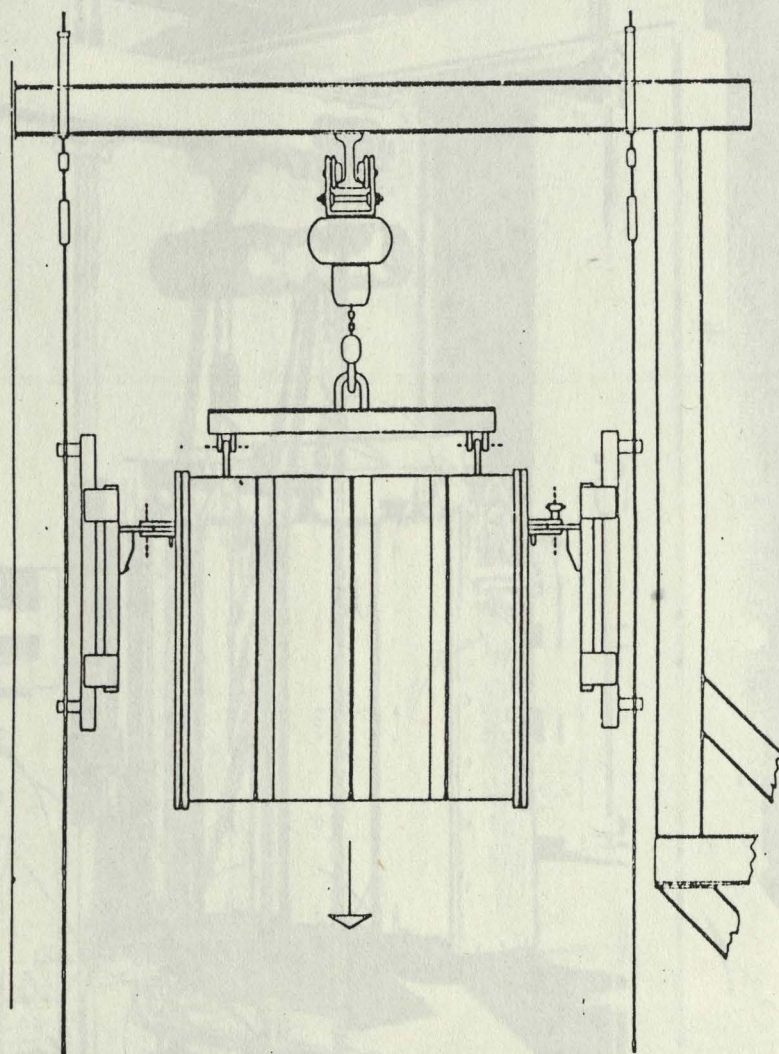
A kísérleti üzemi impregnáló töltése



27. ábra

Kísérleti üzemi impregnálóberendezés

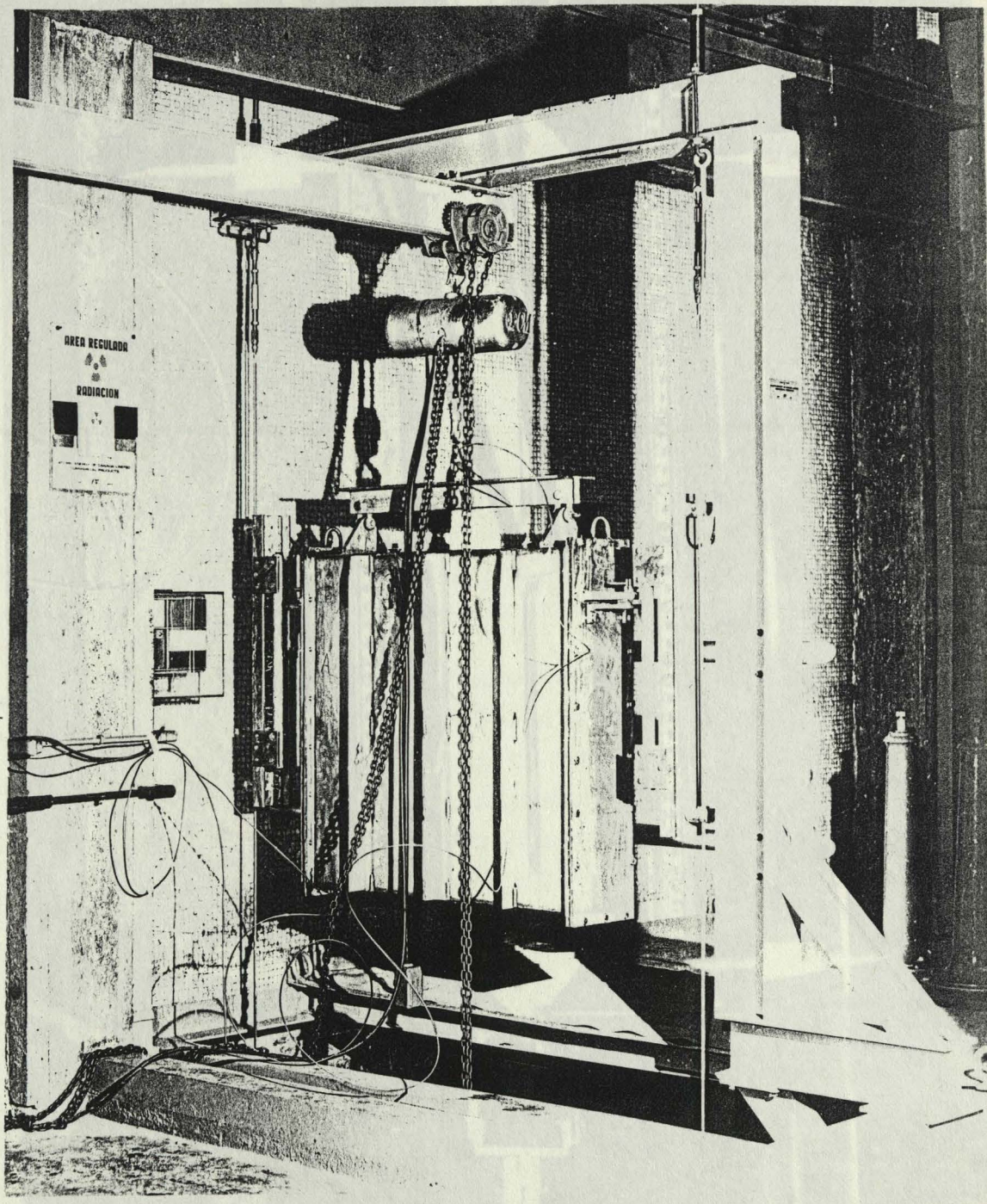
- 1 - keverőhordó, pneumatikus meghajtású keverővel
- 2 - monomer adagolóhenger, szintjelzővel
- 3 - impregnáló-besugárzó konténer
- 4 - a vákuumvonal hűtött csapdája /további csatlakozás: vákuumkiegyenlítő tartály, két vákuumszivattyú/



28. ábra

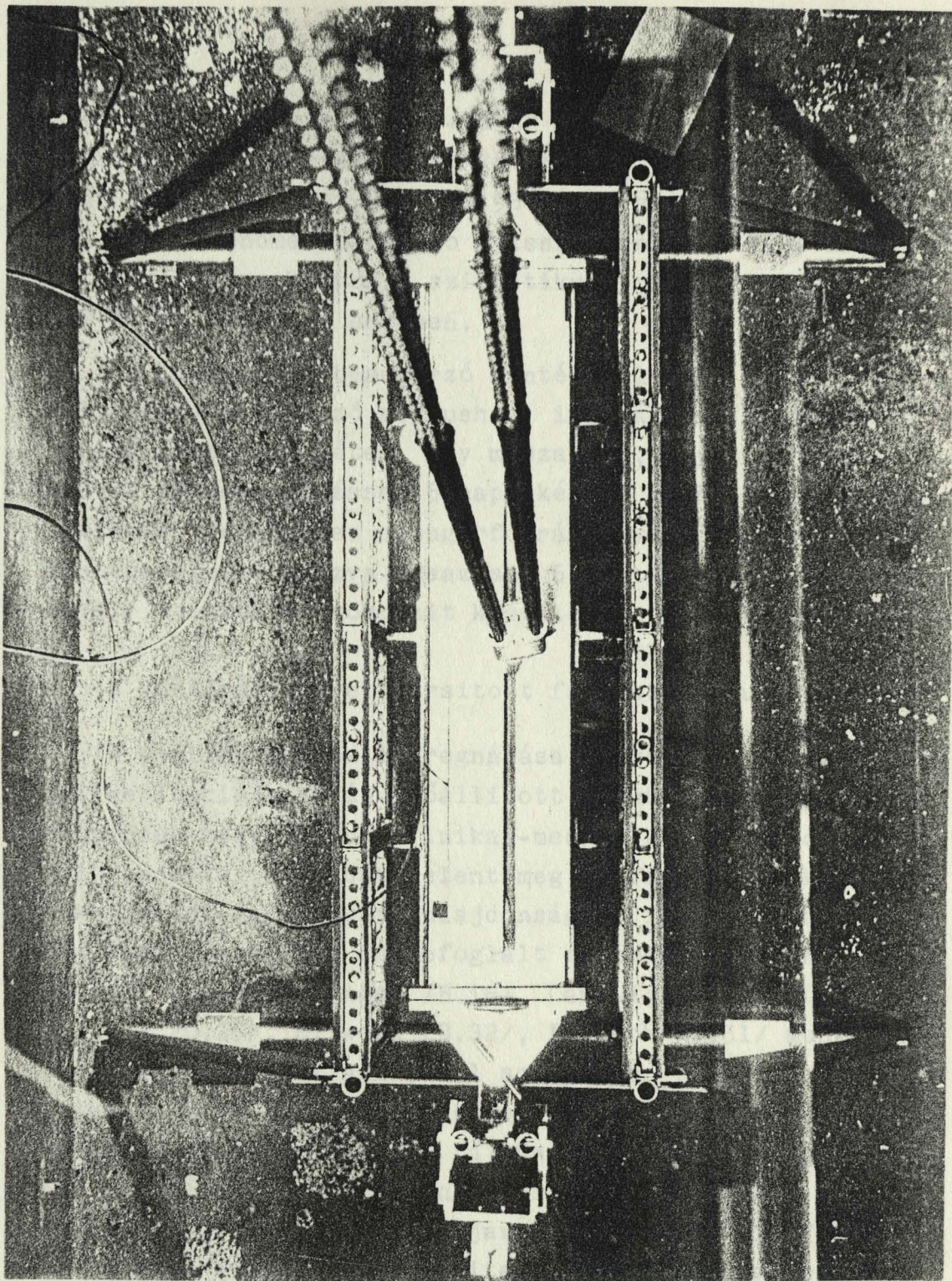
Az emelő berendezéshez kapcsolt besugárzó konténer a sugárforrás vízmedencéje fölött

A besugárzó konténer vízbenerítésre készen



29. ábra

A besugárzó konténer vízbemerítésre készen



30. ábra

A konténer besugárzó helyzetben
/Felülnézet, 6 méteres vízrétegen át/

/környezeti hőmérséklet: $+18^{\circ}\text{C}$ / kb. a 10. órában érte el a maximális hőmérsékletet: kb. 80°C -t. 14 óra besugárzás után /össz. dózis $9,8 \text{ kGy} = 0,98 \text{ Mrad}$ / a polimerizáció teljes. A monomerkonverzió /visszaméréssel/ 94 %-osnak mutatkozott, a kompozit szintetikus polimertartalma 240 kg/m^3 az adott esetben.

Az impregnáló-besugárzó konténer 1 órán belül megtölthető a következő ciklushoz, így naponta kényelmesen elkészíthető egy tétel, egy műszakban, egyetlen munkaerővel. E berendezéssel 5 naponként 1 tonna kompozit készíthető, de ugyanez a sugárforrás egyszerre három ilyen konténert besugározva /összesen 6 konténer üzembeállításaival/ évi 200 to kompozit készítésére is alkalmas lehet.

5.3 A vinilpolimerrel társított fa műszaki tulajdonságai

A vinilmonomerek impregnálása és helyben végrehajtott polimerizációja útján előállított fa-műanyag kompozitok előnyösen megváltozott fizikai-mechanikai tulajdonságairól rendkívül sok adat jelent meg. A fa-műanyag kompozitok fizikai-mechanikai tulajdonságait illetőleg a legjobban részletezett és összefoglalt adatokat Miettinen /B.105/, továbbá Singer /B.18/, Langwig és Meyer /B.19/, Siau /B.20,25/, Ellwood /B.32/, Proksch /B.51/ munkáiban találhatjuk. Amint azt a 2.1 szakaszban /15-23. oldal/ áttekintettük, a bőséges számú, de változó minőségű szakirodalom jelentős része a fa műanyagokkal való társításának legfontosabb előnyeként a fizikai-mechanikai tulajdonságok sokszor látványos javulását emelte ki. Valóban, a fa rostjai között polimeresített szintetikus gyanta jelentős - nem ritkán többszáz százalékos - növekedést okoz a fa keménységében, kopásállóságában, nyomószilárdságában, és a további műszaki mutatókban is jelentős a javulás.

Mindezek a mutatók természetesen elsősorban a kiindulási fafajtától függnék. Mivel ezek száma, és a fajtákon belüli természetes szóródás igen nagy, alig áttekinthető a szakirodalom idevonatkozó adattömege. A következőkben példaként az általunk vizsgált trópusi fafajták, illetve hazai fafajták alapján készült néhány kompozit műszaki tulajdonságait mutatjuk be.

5.3.1 Trópusi fafajtákkal készült fa-műanyag kompozitok műszaki tulajdonságai

Az Amazonas vidéki trópusi fafajtákkal készített kompozitokról készült munkánk terjedelmes dokumentációjából /B.216/ a következő három /10-12./ táblázat három tipikus fafajta fizikai-mechanikai tulajdonságait mutatja be 4-4 társított rendszerben.

Az APAMATE /*Tabebuia rosea*, Fam. Bignoniaceae/ Venezuela nyugati mezőségeinek /llanos occidentales/ tipikus fafajtája. Az egyik leggyakrabban előforduló asztalosipari és épületasztalosipari fa. Kávébarna színe, jó megmunkálhatósága, homogén szerkezete miatt is közkedvelt. Jellegében lombos keményfáinkhoz hasonlít leginkább. Szórt likacsu anatómiai szerkezete az európai bükkhöz hasonlóan jól impregnálhatóvá teszi, ahogyan azt az 5.1.4 szakaszban bemutattuk. /71-76. oldal, 8., 9. táblázat/.

A 28-31 % műanyagot tartalmazó APAMATE kompozitok tulajdonságait a 10. táblázat mutatja. Látható, hogy az önmagában is szívós, keményfa-karaktert a műanyaggal való impregnálás a dinamikus igénybevételekkel szembeni ellenállás tekintetében nem, vagy csak kevéssé javítja. Az APAMATE fafajta kitűnő hajlítási, nyirási szilárdsága csak 30-50 %-kal növelhető, ütő-hajlító szilárdsága pedig egyes esetekben még csökken is a műanyaggal való telítés után.

10. táblázat

Az APAMATE /Tabebuia rosea/ trópusi fafajta műanyaggal társított rendszereinek fizikai-mechanikai tulajdonságai

	Erede- ti fa	Fa-anyag kompozitok			
		MMA	MMA-UP	ST-AN	ST-AN-UP
Sűrűség, kg/m ³	630	1030	960	940	910
Műanyagtartalom %	-	31,0	28,4	29,0	28,2
Hajlítási szilárdság, MPa	103,5	151,7	146,2	146,8	137,1
Hajlítási modulusz GPa	10,7	15,8	15,6	16,2	14,9
Nyomószilárdság, rostirányban, MPa	49,5	60,2	51,2	53,5	59,6
rostra merőleg., MPa	5,0	18,5	13,9	16,8	15,1
modulusz, rostirány- ban, GPa	9,5	12,3	10,1	10,7	10,3
Keménység /Brinell-Janka/ oldalfal, kN	4,38	14,92	11,32	15,48	14,22
bütün, kN	6,29	15,22	13,15	10,41	16,27
Nyirási szilárdság MPa	11,1	16,3	14,3	14,0	14,7
Ütő-hajlító szilárds. kJ/m ²	52,1	61,9	45,1	36,1	6,5
Nedvességtart. légszá- raz állapotban %	13,5	6,2	6,8	4,2	6,3
Zsugorodás %: radiális	2,32	1,89	2,27	1,30	1,48
tengenciális	3,91	2,96	2,86	2,05	2,45
volumetrikus	5,80	3,99	3,92	2,38	3,37

Lényegesen megnövekszik azonban a nyomószilárdság az egyébként gyengébb oldalon: rostirányra merőlegesen, és ezzel mérseklődik az az igen nagy különbség, ami e tekintetben a kezletlen fa eltérő anatómiai irányaiban megnyilvánul. A keménység megnövekedése szintén látványos: az eredeti érték 2-3-szorosát mértük.

A műanyaggal való társítás legnagyobb előnye mégsem a mechanikai tulajdonságokban keresendő. A légszáraz állapotban mérhető nedvességtartalom jelentős csökkenése alaposan csökkenti azt a dimenzióváltozást, amely a légszáraz állapotú fa /illetve kompozit/ és az abszolút száraz állapotú fa között mérhető. A legelőnyösebb ebből a szempontból a ST.AN kopolimerrel készült fa-műanyag kompozit, amely a radiális és a tangenciális irányú méretváltozásokat egyaránt felére csökkenti.

A GIRASOL/Jacaranda superba/ a forró trópusi erdők tipikus gyorsan növvő, laza szerkezetű fája. A lágy-lombos európai fafajtáinknál is kisebb fajlagos tömegű, könnyen itatható fa ez, amely helyi felhasználásban nem közkedvelt. Nem tartják értékesnek azért sem, mert gyakran még a kitermelés helyén, a vágás és az elszállítás közötti rövid időszak alatt megtámadják az őserdő tipikus gomba- és rovarkártevői. Idejében végzett vegyi védelmével értékesebbé tehetnék ezt a gyakori fafajtat.

A négyféle műanyaggal társított GIRASOL műszaki tulajdonságait a 11. táblázaton láthatjuk. E kompozitok lényegében felerészben fából, felerészben műanyagból állnak. Maga a fa jellegében hasonló a szálerősítéses telitetlen poliészter hajótestek, nagyméretű konstrukciós elemek felépítésénél gyakran alkalmazott balsafához, amely kitűnően itatható poliészterekkel és előnyösen alkalmazzák üvegszálerősítésű szendvicspanelek belső magjaként is.

A mechanikai tulajdonságok megnövekedése itt tehát látványos eredményeket mutat: a hajlítási szilárdság és modulusz

11. táblázat

A GIRASOL /Jacaranda superba/ trópusi fafajta mű-
anyaggal társított rendszereinek fizikai-mechani-
kai tulajdonságai

	Erede- ti fa	Fa-műanyag kompozitok			
		MMA	MMA-UP	ST-AN	ST-AN-UP
Sűrűség kg/m ³	350	1060	980	900	980
Műanyagtartalom %	-	53,6	52,4	49,5	52,0
Hajlítási szilárdság MPa	51,0	116,2	115,4	113,6	114,0
Hajlítási modulusz GPa	7,7	15,0	15,5	16,1	16,6
Nyomószilárdság					
- rostirányban, MPa	25,9	78,7	64,0	54,4	56,2
- rostra merőleges, MPa	2,0	7,6	4,8	8,2	6,3
modulus, rostirány, GPa	3,4	19,5	11,8	12,4	11,2
Keménység /Brinell-Janka/					
oldalfalon, kN	1,88	14,73	12,29	11,92	12,23
bütүн, kN	3,02	10,40	12,21	7,59	11,28
Nyirási szilárdság MPa	6,2	11,5	10,3	12,3	11,9
Ütő-hajlító szilárdság kJ/m ²	21,5	49,4	44,7	31,4	36,8
Nedvességtart. légszá- raz állapotban %	13,3	5,0	4,50	2,10	3,80
Zsugorodás: radiális %	2,26	1,52	1,25	0,57	1,45
tangenciális %	3,61	1,70	1,52	0,58	1,47
volumetrikus %	5,43	3,53	2,94	0,82	2,41

több mint kétszeresére, a nyomószilárdság két-háromszorosára, a keménység hat-nyolcszorosra növekszik, és az ütő-törő munka is jelentősen javul. Igaz viszont, hogy ezek az értékek igen alacsony kezdeti értékről emelkednek fel az önmagában kezeletlenül is kitűnő szilárdságú fafajták /pl. APAMATE/ szintjére, vagy valamivel afölé. E fánál is figyelemreméltó a nedvességfelvétel csökkenése és a dimenzióstabilizálásban kapott eredmény. Például a GIRASOL-ST-AN kompozit egyensúlyi nedvességtartalma és zsugorodása egyaránt az eredeti /nem túl magas!/ érték hatodára csökken.

A harmadik példaként bemutatott Sangre drago /Pterocarpus vernalis, Fam. Papilionaceae/ ismét jellegzetes képviselője Dél-Amerika trópusi fáinak. Igen gyakori fa az Amazonas-menti "selva"-ban. A fűrészárú élénk világos sárga, az európai akácra emlékeztet, de anatómiai szerkezete és ebből következőleg fizikai-mechanikai tulajdonságai sokkal kiegyenlítettebbek: homogén, csomómentes, csavarodásmentes. Az európai kőrishez hasonlóan-hasznos bútortfa is lehetne, mégsem becsülik a helyi szakemberek. Bár a leggyakrabban előforduló fafajták közül való, gyakorlati alkalmazása ugyyszólván nincs, és pedig főleg a GIRASOL-nál említett okok miatt. Valószínűleg az átlagosnál nagyobb hemicellulóz tartalma miatt a gombák és rovarok kedvelt szubsztátuma: a fakitermelés szokásos üteménél sokkal gyorsabban kell kitermelni az erdőből ahhoz, hogy ezek a biológiai kártevők meg ne támadják. Vegyi védelem nélkül tehát szerkezeti anyagként gyakorlatilag értéktelen.

A 12. táblázatból látható, hogy Sangre drago fa önmagában is jó mechanikai tulajdonságaihoz pl. hajlítási szilárdságához, rostirányú nyomószilárdságához - a műanyaggal való társítás általában csak 10-20 %-os növekményt ad. Jelentősen növelhetjük azonban a keménységet, a rostra merőleges nyomószilárdságot és a nyirási szilárdságot is. Az ütőigénybevétellel szembeni szil-

12. táblázat

A SANGRE DRAGO /Pterocarpus vernalis/ trópusi fafajta
műanyaggal társított rendszereinek fizikai-mechanikai
tulajdonságai

Tulajdonság	Erede- ti fa	Fa-műanyag kompozitok			
		MMA	MMA-UP	ST-UN	ST-AN-UP
Sűrűség kg/m ³	710	1120	1130	1100	1060
Műanyagtartalom, %	-	36,0	35,9	39,7	36,3
Hajlítási szilárdság, MPa	121,0	130,7	136,5	131,8	140,7
" modulusz, GPa	12,8	14,5	16,0	16,2	14,4
Nyomószilárdság					
- rostirányban, MPa	53,2	58,0	42,6	62,7	67,5
- rostra merőleg., MPa	6,1	16,7	17,4	32,6	21,2
modulusz, rostirány, GPa	10,0	11,3	10,2	12,6	10,1
Keményység /Brinnel-Janka/					
oldalfalon, kN	6,31	20,28	17,46	20,61	16,52
bütün, kN	7,40	15,53	14,12	12,90	12,03
Nyirási szilárdság MPa	11,7	18,3	16,1	18,1	16,9
Ütő-hajlító szil. kJ/m ²	101,1	44,7	97,2	36,8	69,8
Nedvességtart., légszáraz					
állapotban %	12,9	4,5	3,9	3,5	4,5
Zsugorodás: radiális %	2,09	1,55	1,51	1,13	1,29
tangenciális %	3,14	2,26	1,76	1,66	2,01
volumetrikus %	5,19	2,63	2,37	1,68	2,46

vósság kezdeti magas értékén a műanyaggal való társítás csak rontani tudott. Az egyensúlyi nedvességtartalom csökkenése és a dimenzióstabilitás javulása viszont e fafajtánál is igen előnyös mértékű.

5.3.2. Mérsékeltővi fafajtákkal készült-fa műanyag kompozitok műszaki tulajdonságai

Hazai fafajtáinkból a 22. Állami Építőipari Vállalat számára többféle kompozitot készítettünk beton-zsaluzótáblák előállításához. /A.35/ A cél itt nem elsősorban a mechanikai szilárdsági mutatók megnövelése volt, hanem a nedves betonnal szembeni ellenállóképesség és a dimenzióstabilitás megnövelése, az ilyen zsaluzótáblák többszöri felhasználhatósága érdekében.

A következőkben a 13-15. táblázat három hazai fafajta kompozitjait mutatja be, amelyek metil-metakriláttal, az 5.1.3. szakaszban bemutatott etilénoligomer gyantával, ennek sztírol-lal kopolimerizált változatával, illetve sztírol - akrilnitril-telítetlen poliészter hármas rendszerrel készültek.

A kemény lombos fák között közismert bükk szilárdsága önmagában is igen jó, felhasználását ez nem korlátozza. E kitűnő fajlagos szilárdsági mutatókhoz - ahogy az a 13. táblázatban látszik - egyedül a keménység tekintetében tudott hozzáadni jelentős növekedést a ST-AN-UP kopolimerrel való kezelés. A nyomószilárdság értékén viszont a PMMA javított többet. A vízfelvétel csökkentésében - merülésben és gőztérből egyaránt - jó eredmények érhetők el egyszerű impregnálással etilénoligomer gyantával is.

Az erdei fenyő az oligomereket is tartalmazó gyantákkal nehezen impregnálhatónak bizonyult, s a felvett műgyanta eloszlása a fában nem volt homogén a metilmetakrilát esetében sem. Ezzel is összefügghet, hogy a fenyő kompozitjainak szilárd-

13. táblázat

A BÜKK /*Fagus silvatica*/ műanyaggal társított
rendszereinek fizikai-mechanikai tulajdonságai

Tulajdonság	Erede- ti fa	Fa-műanyag kompozitok			
		MMA	EO	EO-ST	ST-AN-UP
Sűrűség, kg/m ³	723	865	1027	1050	1058
műanyagtartalom %	0	16,6	29,0	31,0	32,8
Hajlítási szilárdság					
- radiális, MPa	183,8	192,1	193,5	175,2	299,9
- tangenciális, MPa	191,4	189,9	189,8	177,1	216,5
Nyomószilárdság					
rostirányban, MPa	78,5	96,5	86,6	75,4	85,5
Keménység, /Brinnel/, MPa	27,9	25,0	24,0	28,1	82,3
Ütő-hajlító szilárd- ság J/cm ²	8,66	6,53	7,54	7,03	8,37
Vízfelvétel, merülés- ben, %	80,8	70,9	22,3	18,8	41,7
Vizgőzfelvétel teli- tett gőztérből %	14,9	14,3	4,8	9,3	12,0

EO: kismolekulás etilén oligomer, egyszerű impregnálás

EO-ST: " " " és sztirol /50:50/, suga-
rasan polimerizálva

ST-AN-UP: sztirol, akrilnitril és telitetlen poliészter /48:32:20/
tömegarányú kopolimere, sugarasan kopolimerizálva

sági adatai - amint az a 14. táblázatban látható - alig haladják meg a kiindulási faanyagét. Itt is a keménység és a nyomószilárdság növekedése a számottevő, a leginkább a metilmetakrilát esetében. A vízfelvétel a legjobban EO gyantás impregnálással csökkenthető, a vízgőzfelvétel 40 %-os csökkenését bármelyik műgyantás kezeléssel elérhetjük.

A kőrisfával a bükkhöz hasonló eredményeket kaptunk. /15. táblázat/. E fafajta eredetileg is kitűnő mechanikai tulajdonságait a nyomószilárdság és a keménység esetében fokozta a műanyagos kezelés. A merülésben vagy gőztérben mért nedveségfelvétel itt is jelentősen csökkenthető.

A kőris hajlítási szilárdságát a metilmetakrilátos kezelés jelentősen növelte, jellemzőnek tekinthető azonban, hogy az ütő-hajlító szilárdság itt sem növekedett.

Ha a mérsékeltővi és trópusi fák kompozitjaival kapott eredményekben megpróbáljuk a különféle szintetikus gyantarendszerek hatását összehasonlítani, a különböző tulajdonságok /statikus és dinamikus mechanikai mutatók, vízfelvétellel összefüggő tulajdonságok/ tekintetében más és más műgyanta rendszer mutatkozik előnyösebbnek. Bár a kép csak a természetes polimerrendszerek műszaki mutatóinak nagyfokú szóródásán keresztül érvényesül, az esetek többségében mégis megállapítható a térhálóképzésre alkalmas, szintetikus oligomert is tartalmazó műgyanták előnye a fában.

A telítetlen poliésztergyanták alkalmazását fa-műanyag kompozitok előállításában már másfél évtizeddel ezelőtt mi javasoltuk az elsők között /B.1/. Azóta az UP gyanta előnyét a fában számos kutatócsoport bizonyította, elsősorban Miettinen /B.5, 46, 70/ Pešek /B.40, 41 80, 81, 431/ és még sokan mások /B.4, 225, 247, 438, 470/.

14. táblázat

A FENYŐ /Pinus silvestris/ műanyaggal társított
rendszerének fizikai-mechanikai tulajdonságai

Tulajdonság	Erede- ti fa	Fa-műanyag kompozitok			
		MMA	EO	EO-ST	ST-AN-UP
Sűrűség, kg/m ³	431	680	500	565	660
műanyagtartalom, %	0	37,0	14,4	24,2	35,0
Hajlítási szilárdság					
- radiális, MPa	93,4	88,9	96,6	84,0	83,6
- tangenciális, MPa	88,7	95,7	129,8	80,9	97,5
Nyomószilárdság					
rostirányban, MPa	54,1	89,9	64,1	57,1	63,5
Keménység, /Brinell/ MPa	16,42	20,0	16,57	17,66	19,5
Ütő-hajlító szilárdság					
J/cm ²	4,61	4,83	4,02	4,94	4,43
Vízfelvétel merülésben,					
%	114,2	34,7	15,2	78,7	57,7
Vízgőzfelvétel telített					
gőztérből, %	16,0	9,1	9,8	10,8	10,1

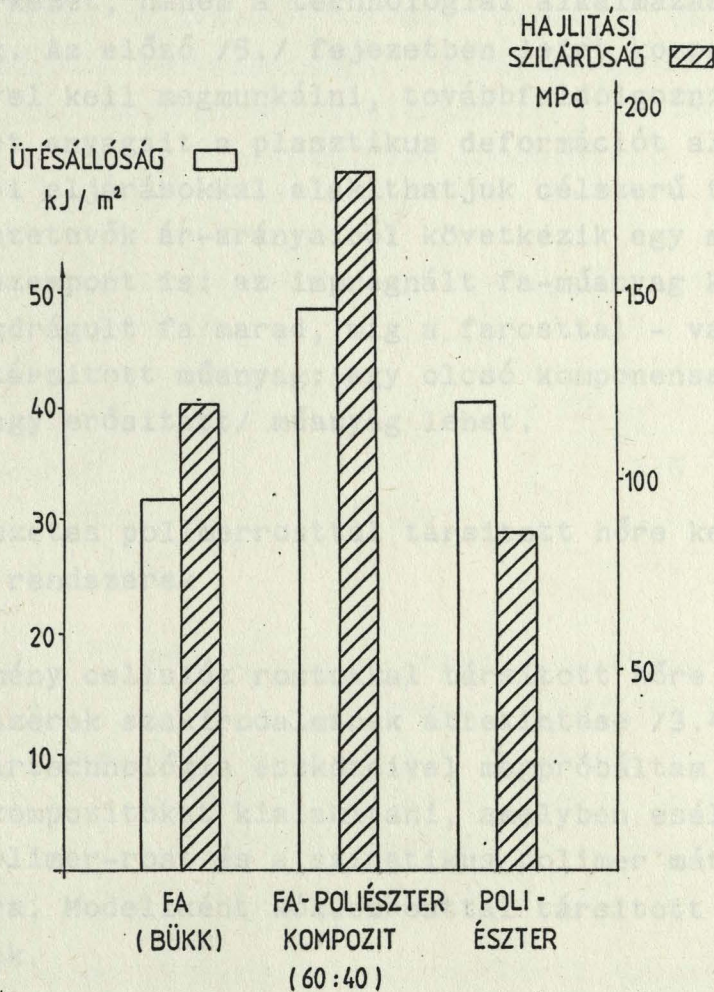
15. táblázat

A KŐRIS /Fraxinus excelsior/ műanyaggal társított
rendszereinek fizikai-mechanikai tulajdonságai

Tulajdonság	Erede- ti fa	Fa-műanyag kompozitok			
		MMA	EO	EO-ST	ST-AN-UP
Sűrűség, kg/m ³	675	946	820	940	883
Műanyagtartalom %	0	28,6	17,5	28,2	27,9
Hajlítási szilárdság					
- radiális, MPa	150,7	231,5	131,4	178,0	157,7
- tangenciális MPa	148,8	217,1	139,7	188,2	164,9
Nyomószilárdság					
rostirányban, MPa	69,2	99,0	89,4	81,0	76,7
Keménység, Brinell MPa	24,0	50,5	51,9	34,1	63,4
Ütő-hajlító szilárdság J/cm ²	7,80	6,48	8,25	7,22	7,19
Vízfelvétel, merülés- ben %	91,7	59,8	25,3	57,7	56,2
Vízgőzfelvétel teli- tett gőztérből, %	16,2	11,0	9,6	10,7	12,9

A telítetlen poliészterek és általában a váz-oligomerek megfelelő szintézisével, a feladathoz illeszkedő "test-reszabott" kialakításával különleges kompozitokat állíthatunk elő. A következő 31. ábra példaként egy olyan kompozitot mutat be, amelyet magyar bükkfából egy speciálisan rugalmasított /szebacinsavval módosított/ poliészter gyanta /R-1/, sztirol és vinilacetát /65+30+5/ tömegarányú kopolimerjével készítettünk /B 467/.

A 60 tömegrészben fából és 40 tömegrészben e kopolimerből álló kompozit ütésállósága és hajlítási szilárdsága jóval magasabb, mint a kezeletlen fa szilárdsága, vagy az adott kopolimer /fa nélkül mérhető/ szilárdsága.



31. ábra

Bükkfa poliészter kompozit és összetevőinek hajlítási szilárdsága és ütésállósága

6. A műanyagtechnológia eljárásaival feldolgozható fa-műanyag kompozitok

Az előző 5. fejezetben a roncsolatlan fa műanyaggal impregnált kompozit rendszereit vizsgáltuk. Ezekben a fa és a műanyag összetevő aránya fajtánként változik és a gyártástechnológiai paraméterektől is függ, egyes fafajtákból azonban akár 50:50 tömegarányú impregnált kompozit is készíthető /pl. 11. táblázat/. Ilyen arányokat elérhetünk a műanyagtechnológia felől közelítve is, ha a szintetikus makromolekuláris rendszerhez, a műanyaghoz farostot adagolunk. A kétféle kompozit jellegét tehát egyáltalán nem az összetevők aránya, de nem is elsősorban az eltérő szerkezet, hanem a technológiai alkalmazási terület különbözteti meg. Az előző /5./ fejezetben leírt kompozitokat a faipar gépeivel kell megmunkálni, továbbfeldolgozni, míg a jelen /6./ fejezet anyagait a plasztikus deformációt alkalmazó műanyagfeldolgozási eljárásokkal alakíthatjuk célszerű terméké. Ebből és a fő összetevők ár-arányaiból következik egy másik fontos, gazdasági szempont is: az impregnált fa-műanyag kompozit nemcsupán megdrágult fa marad, míg a farosttal - vagy cellulózzal - társított műanyag: egy olcsó komponenssel dúsított /töltött vagy erősített/ műanyag lehet.

6.1. Természetes polimerrosttal társított hőre keményedő műanyag rendszerek

A kemény cellulóz rostokkal társított hőre keményedő műanyag rendszerek szakirodalmának áttekintése /3.4. szakasz/ után a sugártechnológia eszközeivel megpróbáltam munkatársaimmal olyan kompozitokat kialakítani, amelyben esély van a természetes polimer-rost és a szintetikus polimer mátrix kémiai kapcsolására. Modellként kókuszrosttal társított kompozitokat készítettünk.

A hőre keményedő műanyagok hagyományos kötőanyagait: a novolak és rezol típusú fenol-formaldehid gyantákat is felhasznál-

náltuk ilyen társításra. A polikondenzációs reakcióban azonban nincs lehetőség szabad gyökös /sugárkémiai / iniciálású kémiai kapcsolásra a természetes polimer és a szintetikus kötőanyag között. A sugártechnikai módosításnak is önként szabott határt állítottunk azzal, hogy - figyelembevéve a cellulóz sugárkémiai ojtásos módosításának korábbi ipari sikertelenségét - elkülönített folyamatban kivitelezendő ojtásos kopolimerizációt a natur-roston nem terveztünk. Konceptción illusztrálására az e tárgykörben publikált munkáinkból /D.15, 30, 32, 35/ kivonatként álljon itt a kókuszrosttal társított telítetlen poliészter sajtolóanyag példája.

Egy tipikus poliészter "premix" /angolul BMC: Bulk Moulding Compound/ sajtolóanyag, - amelyből hazánkban is jelentős mennyiséget használnak gépalkatrészek, villamosszigetelő elemek stb. céljára, - a következő összetételű:

- telítetlen poliésztergyanta		
- /30 % sztírol tartalmú/	100	tömegrész
- sztírol monomer és	12	"
- MgO /komplexbéplő/ } paszta formájában	3	"
- CaCO ₃ töltőanyag	75	"
- Zn-sztearát	7,5	"
- t-butil-perbenzoát /iniciátor/	1,25	"
- vágott üvegszál	40-120	között

Ilyen összetételű premix receptúrában alkalmaztunk növekvő arányban kezeletlen, ill. sugárkezelt kókuszrostot.

E premixek formába-sajtolása 30 bar nyomáson, 130°C hőmérsékleten történik, 2 mm vastag próbatest esetén 10 percig, amely után nyomás alatt lassú hűtés következik /10-15 perc alatt 30°C-ra/. Egyéb kísérleti részletek: /D.15/.

A kókuszrost sugárkezelése rendkívül egyszerű módon történik: szobahőfokon, levegőn, előzetes besugárzással, 10 kGy

/1 Mrad/ dózissal, 0,2 kGy/h dózisteljesítménnyel, ^{60}Co sugárforrásban.

A poliészter-sztirol kötőanyag rendszer gyökös polimerizációban képez térhálós, kompozitot a forró présben. A kókuszroston az előzetes besugárzással kialakított szabad gyökök és peroxicsoportok ezen a magasabb hőmérsékleten jelentős arányban résztvehetnek a kopolimerizáció iniciálásában. Amennyiben ez valóban megtörténik, úgy a kapott kompozit tulajdonságaiban ennek vissza kell tükröződnie.

A következő 16. táblázaton a kezeletlen és a sugárkezelt kókuszrostot tartalmazó premix alapú kompozitokat a jól bevált üvegszálerősítésű premix-kompozitokkal hasonlítottuk össze. A rugalmassági modulusz tekintetében a természetes rost nem versenyezhet az üvegszállal: a kókuszrostos kompozit modulusza felére csökkent az üvegszálashoz képest. A szakítási szilárdság tekintetében azonban az eredmények már összemérhetőek, a hajlítási szilárdságban pedig a sugárkezelt kókuszrost kompozitja meghaladja az üvegszálalás kompozitokat, és kétszer akkora értékeket mutat, mint a kezeletlen kókuszrost-kompozit.

Az eredmény azt bizonyítja, hogy az előzetes besugárzás valóban létrehoz aktiv centrumokat a kemény cellulózroston, amelyet nem kell tehát elkülönített reakcióban ojtásos kopolimerizációba vinnünk. A premix sajtolóanyag gyantájának mobilis sztiroltartalma, - amely az ilyen premixek szokásosan hosszú, heteken át tartó tárolása során bizonyos arányokban duzzasztja a természetes polimerrostot is-, jó eséllyel láncokat képezhet a természetes polimer és poliészter matrix között. Erre mutat a hajlítási szilárdság kétszeres megnövekedése a besugárzás hatására.

A bőségesen előforduló természetes rostanyagok /bagasse, juta, sisal, henequen stb./ - ahogy azt az évi kb. 3 millió

16. táblázat

Kókuszrosttal társított poliészter sajtolóanyag szilárdsága az üvegszál-as poliészter sajtolóanyaggal összevetésben

Szál-erősítés	Száltartalom g rost/100g UP	Szakítási szilárdság MPa	Rugalm. modulusz GPa	Hajlítási szilárdság MPa
Üveg- szál	40	31,5	12,4	33,9
	60	22,6	12,1	31,0
	100	30,4	16,3	41,8
	116	29,5	14,0	36,5
Kókusz- rost	40	23,9	7,3	22,2
	60	24,0	8,4	19,6
	80	13,8	6,3	18,5
	100	20,4	6,8	21,8
	120	20,3	6,8	20,7
Sugár- kezelt kókusz- rost	40	31,0	8,0	49,5
	60	28,5	4,3	56,3
	100	23,0	6,0	45,1
	120	24,8	7,7	60,3

tonnában becsülhető kókuszrost példája mutatja - a szálerősítési műanyagok alternatív megoldását kínálják számos fejlődő ország számára. Nigériai ösztöndíjas kollegámmal O.Owolabival az üvegszálat részben kiváltó kevertszálas kompozitokat is készítettünk /D.32/. E rendszerek kiváló szilárdsága jó műszaki-gazdasági hasznot ígér, ennek azonban feltétele a rostok módszeres begyűjtése, minőségi osztályozása és a szükséges szintig elvégzett feldolgozása. Üvegszálas poliészter hullámlemezekhez, rétegelt termékekhez például e rostokból is elő-nemezelt "paplan" /"random-mat"/ készítenédő.

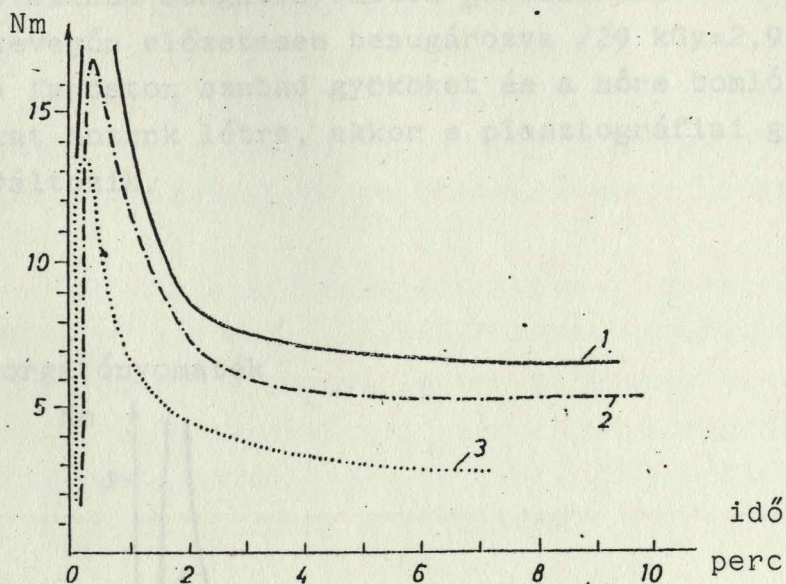
6.2. Farosttal társított polipropilén

E kompozitrendszer kutatásában is az a cél vezérelt, hogy módszert találjunk kémiai kapcsolat létesítésére a naturrost és a szintetikus matrix között, de megintcsak olyan egységes technológiai rendszerben, ami nem elválasztott, külön lépésben, hanem a termoplasztikus formaadás folyamatában ad lehetőséget erre a kémiai reakcióra.

E kompozitok modelljeit Brabender plasztográf gyurókamrájában állítottuk össze /C.108, 109/. A hőrelágyuló műanyagok alkalmazhatóságának egyik fontos jellemzője az az energiaigény, ami a termoplasztikus feldolgozáshoz /kompaundálás, kalanderezés, fröccsöntés, extrúzió/ fajlagosan felhasználandó. Az erősen töltött hőre lágyuló műanyagok korábbi alkalmazásának éppen ez a túlságosan megnövekedett fajlagos feldolgozási energiaigény volt a legnagyobb akadálya.

A plasztográf gyurókamrájában fellépő forgatónyomaték - mint energiafelhasználás - az idő-, a hőmérséklet -, a kompozit összetétel függvényében jól jellemzi az adott rendszer feldolgozhatóságát. A PP-farost kompozitokról közölt publikációinkból vett szemelvényként szolgál a következő két ábra. /Kísérleti körülmények leírása:/A.36, 37/

Forgatónyomaték



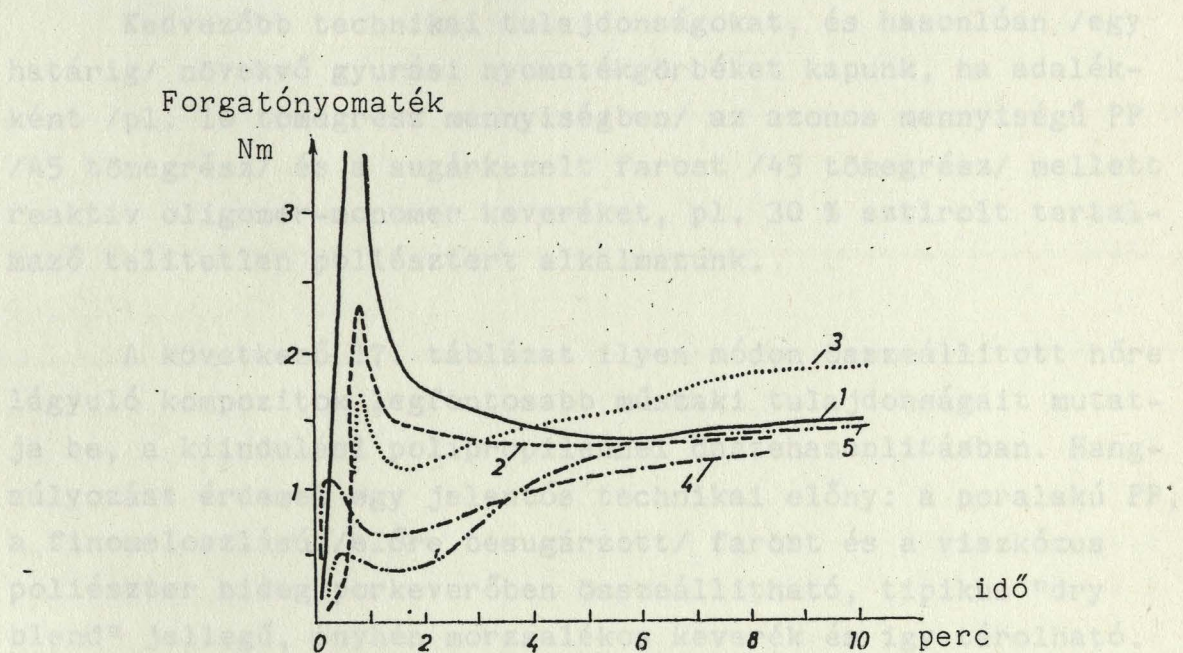
32. ábra. Farost-PP keverékek plasztogramja
/Brabender W 30H gyurókamra
170°C, 30 ford/perc/

Összetétel:

N°	1.	PP = 15,2 g	farost: -	sztírol -
	2.	PP = 12,2 g	farost: 10 g;	sztírol -
	3.	PP = 12,0 g	farost: 2,0g;	sztírol 2,0 g

A poralakú PP és a farost összekeverése a homogenizálás és a fokozatos felmelegedés nyomaték-maximumot eredményez, ami után, a 6. perc táján kimérhető egyensúlyi nyomaték M_6 jellemző adat. Ha a tiszta PP egy részét azonos térfogatú farostra váltjuk, akkor az M_6 még csökkenhet is egy kissé. Ha a laza farostot kb. azonos mennyiségű sztírollal duzzasztva keverjük a PP-be, további nyomatékcsökkenés az eredmény.

A következő forgatónyomaték görbesorozat azt mutatja, hogy ha levegőn előzetesen besugározva /29 kGy=2,9 Mrad dózissal/ a faroston szabad gyököket és a hőre bomló peroxidcsoportokat hozunk létre, akkor e plasztográfiai görbék jellege megváltozik.



33. ábra. Besugárzott farost - PP-ST keveréke
plasztogramja W 30H, 30 ford/perc 170°C/

Összetétel:	PP, g	Besugárzott farost, g	Sztirol, g
N ^o 1.	13,5	1,5	4,3
2.	12,0	9,0	9,0
3.	10,5	4,5	12,9
4.	9,0	6,0	19,8
5.	6,5	6,5	15,1

E görbéken a maximális nyomaték elérése és egy ezt követő minimum után lassú nyomatékemelkedés következik, arra utalva, hogy egy bizonyos határértékig egyre több energiára van szükség a plasztikus deformációhoz. Ez az effektus az ömledékben az átlagos lánchosszúság megnövekedésére mutat, ami a komponensek kémiai kapcsolódására enged következtetni.

Kedvezőbb technikai tulajdonságokat, és hasonlóan /egy határig/ növekvő gyurási nyomatékgörbét kapunk, ha adalék-ként /pl. 10 tömegrész mennyiségben/ az azonos mennyiségű PP /45 tömegrész/ és a sugárkezelt farost /45 tömegrész/ mellett reaktív oligomer-monomer keveréket, pl. 30 % sztírolt tartalmazó telítetlen poliésztert alkalmazunk.

A következő 17. táblázat ilyen módon összeállított hőre lágyuló kompozitok legfontosabb műszaki tulajdonságait mutatja be, a kiindulási polipropilénnel összehasonlításban. Hangsúlyozást érdemel egy jelentős technikai előny: a poralakú PP; a finomeloszlású /előre besugárzott/ farost és a viszkózus poliészter hideg porkeverőben összeállítható, tipikus "dry blend" jellegű, enyhén morzsalékos keverék és így tárolható. A tárolás során a reaktív adalék kismolekulás komponensei jól duzzasztják a farostot és a polipropilént egyaránt. A reakcióra a komponensek között a faroston létrehozott peroxidcsoportok iniciálása nyomán a feldolgozás magasabb /pl. 180°C/ hőmérsékletén kerülhet sor, pl. a kalanderen, extruderben vagy fröccsöntőgépben.

A 17. táblázat számos adata mutatja, hogy ilyen kapcsolási reakcióra a farost sugárkezelése valóban jó esélyt nyújt.

A mechanikai tulajdonságok tekintetében a farost mindenkéltől a rugalmassági modulusz megnövekedését okozza: megnövekszik a kompozit szerkezeti anyag fontos technikai jellemzője: "merevsége", anélkül, hogy szilárdságban ugyanilyen arányú veszteség lépne fel. Az effektus fő oka maga a farost, amihez a

17. táblázat

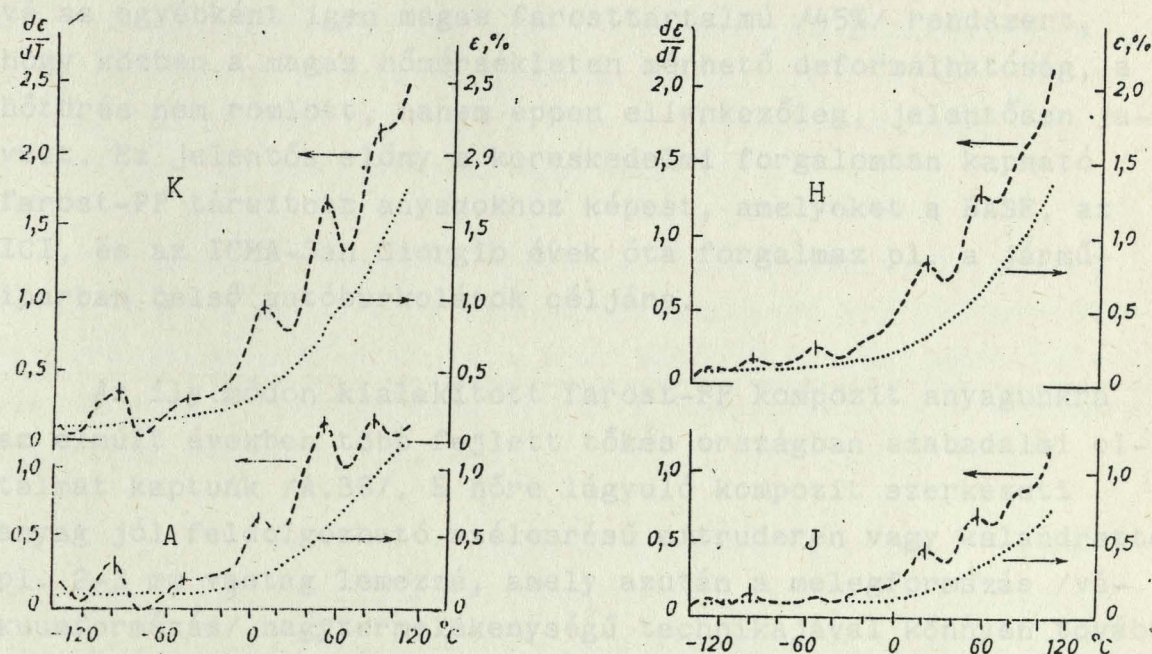
Polipropilén-farost kompozitok összetétele és tulajdonságai

Összetétel, tulajdonságok	Eredeti poli-propilén /TIPPLEN H-601/ /K/	PP-farost kompozitok		
		Keve-rék /A/	Adalékolt /H/	Sugárkezelt /J/
PP %	100	50	45	45
Farost %	-	50	45	-
Sugárkezelt farost %	-	-	-	45
Telítetlen poliészter %	-	-	10	10
Szakit. szilárdság, MPa	37,1	23,9	24,6	28,8
Szakadási nyúlás, %	11,0	1,4	0,7	0,7
Szak. modul, GPa	2,2	4,8	4,4	4,6
Hajlit. szil., MPa	61,4	40,1	39,4	51,8
Hajl. modul, GPa	1,9	2,7	3,1	3,9
Ütőhajl. szil. /hornyolt/				
+ 20° kJ/m ²	5,5	3,2	2,5	3,0
- 20° kJ/m ²	3,0	3,0	1,8	2,9
Relativ deformáció 0,3 N/cm ² terhelés alatt:				
100°-on %	1,35	0,78	0,83	0,40
120°-on %	2,00	1,15	1,25	0,58
140°-on %	5,00	2,10	2,40	1,10
Folyási hőmérs. °C	140	145	143	153
MFI /230°/2,16 kp/, g/10 min	5,0	0,4	5,5	6,0

poliészter adalék sem tesz hozzá sokat. A harmadik és negyedik oszlop különbsége és a sugárkezelés hatása viszont szignifikáns, különösképpen /ismét, mint a kókuszrost-poliészter kompozitnál/ a hajlítási szilárdságban, és a hajlítási modulusban. Fontos és kedvező adat a szakadási nyúlás csökkenése és az is, hogy a mély hőmérsékleten -20°C -on/ mérhető ütő-hajlító szilárdság nem rosszabb az eredeti poli-propilén ütőhajlító szilárdságánál.

A PP-farost hőrelágyuló kompozit termikus tulajdonságai közül mindenekelőtt a MFI, az ömledék-index értéke figyelemreméltó: a TIPPLEN 601 típus 5 g/10 perces MFI értékét 50 % farost bekeverése az eredetinek tizede alá csökkenti. Ez önmagában elég ahhoz, hogy a feldolgozás lehetlenné váljon azonos gépen, azonos vagy közeli technológiai paraméterekkel. Az oligomer-monomer adalékolás ezt a fontos jellemzőt az eredeti PP szintjére emeli, sőt a sugárkezelt farosttal bekevert - és egyszer már lemezzé feldolgozott kompozit - újra granulált mintáján még valamivel megnövelt folyásképességet kaptunk.

Igen fontos jellemzők azok is, amelyeket a termikusan stimulált kúszás mérésére intézetünkben konstruált MULTIRELAX készüléken mértünk, amelyeket a következő 34. ábrán mutatunk be.



34. ábra. A farost-PP kompozitok termikusan stimulált kúszása -20° és $+120^{\circ}\text{C}$ között.

Összetétel: mint 19. táblázaton,

K: eredeti PP; A: keverék, H: adalékolt, J: sugárkezelt.

ε : deformáció, %

A 34. ábráról is leolvashatók azok a relatív deformáció adatok, amelyből kiderül, hogy a sugárkezeléssel kapcsolt PP-farost kompozit magasabb hőmérsékleten, $100-140^{\circ}\text{C}$ között csak negyedannyi termikus deformációt szenved, mint az eredeti PP, illetve feleannyit, mint az egyszerűen farosttal kevert PP. Ugyanakkor a kapcsolt PP kompozit folyási hőmérséklete 153°C -ra tolódik ki. Azonos irányú, megnövekedett hőmérséklettűrésre utalnak a DTA és DTG adatok is /A. 37/.

Jól látható tehát, hogy a sugárkezelt farosttal és kevés reaktív oligomer-monomer keverékkel társított polipropilénben oly módon tettük feldolgozhatóvá, jól ömleszthetővé az egyébként igen magas farosttartalmú /45%/ rendszert, hogy közben a magas hőmérsékleten mérhető deformálhatóság, a hőtűrés nem romlott, hanem éppen ellenkezőleg, jelentősen javult. Ez jelentős előny a kereskedelmi forgalomban kapható farost-PP társított anyagokhoz képest, amelyeket a BASF, az ICI, és az ICMA-San Giorgio évek óta forgalmaz pl. a járműiparban belső autóburkolások céljára.

Az ily módon kialakított farost-PP kompozit anyagunkra az elmúlt években több fejlett tőkés országban szabadalmi oltalmat kaptunk /A.38/. E hőre lágyuló kompozit szerkezeti anyag jól feldolgozható szélesrészű extruderen vagy kalandretten pl. 2-3 mm vastag lemezzé, amely azután a melegformázás /vákuumformázás/ nagytermelékenységű technikájával könnyen tovább alakítható. A hidegen is jó ütésállósággal rendelkező PP-farost kompozit lemezek több helyen kiválthatják a PP-kopolimer, ütésálló PVC és polisztirol, sőt ABS lemezeket is, azokénál sokkal előnyösebb költséggráfordítás mellett. A farost ugyanis a PP értékének kb. tizedrésze, kb. ugyanilyen 10 % költséget jelent a sugárkezelés és a kismennyiségben alkalmazott poliészter tapadásközvetítő.

6.3. Természetes polimerrosttal társított PVC

Az előző /6.1., 6.2./ fejezetekben leírt sikeres kompozitok: a kókuszrost-poliészter és a farost-polipropilén nyomán megpróbáltuk a kemény-, illetve lágy PVC társítását rövidrevágot /1-2 mm/ kókuszrosttal.

A kompozitjainkat ezuttal is a feldolgozhatóságot leginkább jellemező Brabender plasztográfban modelleztük.

Lágy PVC kompozitjainkat telített poliészter típusú lágyítóval, hagyományosnak számító epoxidált szójaolaj és egyéb stabilizátor adalékokkal készítettük, a 18. táblán bemutatott receptúra szerint. A 10-50 % kókuszrost mellett ezuttal is alkalmaztunk reaktív adalékként telítetlen poliésztert 30% monomer sztirolban oldva. /Az egyéb kísérleti paramétereket a /D.35 és 37/ közlemények ismertetik./

A reakciót a rost és a matrix között alternatív módon, kémiai iniciátorral és a kókuszrost előzetes sugárkezelésével próbáltuk megindítani. A következő 35. ábrán bemutatott plasztogram sorozat a lágy PVC és a kókuszrost tipikus keverékeinek nyomatékgörbéje.

Hasonló görbéket kaptunk a többi lágy PVC - kókuszrost modell kompozitra is. A 19. táblázatban bemutatott adatok szerint sem a szakítási, sem az ütveszakító vizsgálatok nem mutattak arra, hogy a komponensek között tényleges kapcsolódás lépett volna fel. Ennek egyik oka lehet az alkalmazott stabilizátorok gyökfogó /scavanger/ karaktere, ami a kókuszrost előzetes sugárkezelésével létrehozott szabad gyököket teljesen reakcióképtelenné tehetette. Ilyen stabilizátorok alkalmazása nélkül azonban technikai célú lágy PVC rendszer elképzelhetetlen.

Ezek után egy kemény PVC kompozit-sor modellezésébe fogtunk. A következő 20. táblázat a kevés akrilát kopolimert is tartalmazó kemény PVC-kókuszrost társított rendszerek összetételét és mechanikai tulajdonságait mutatja.

18. táblázat

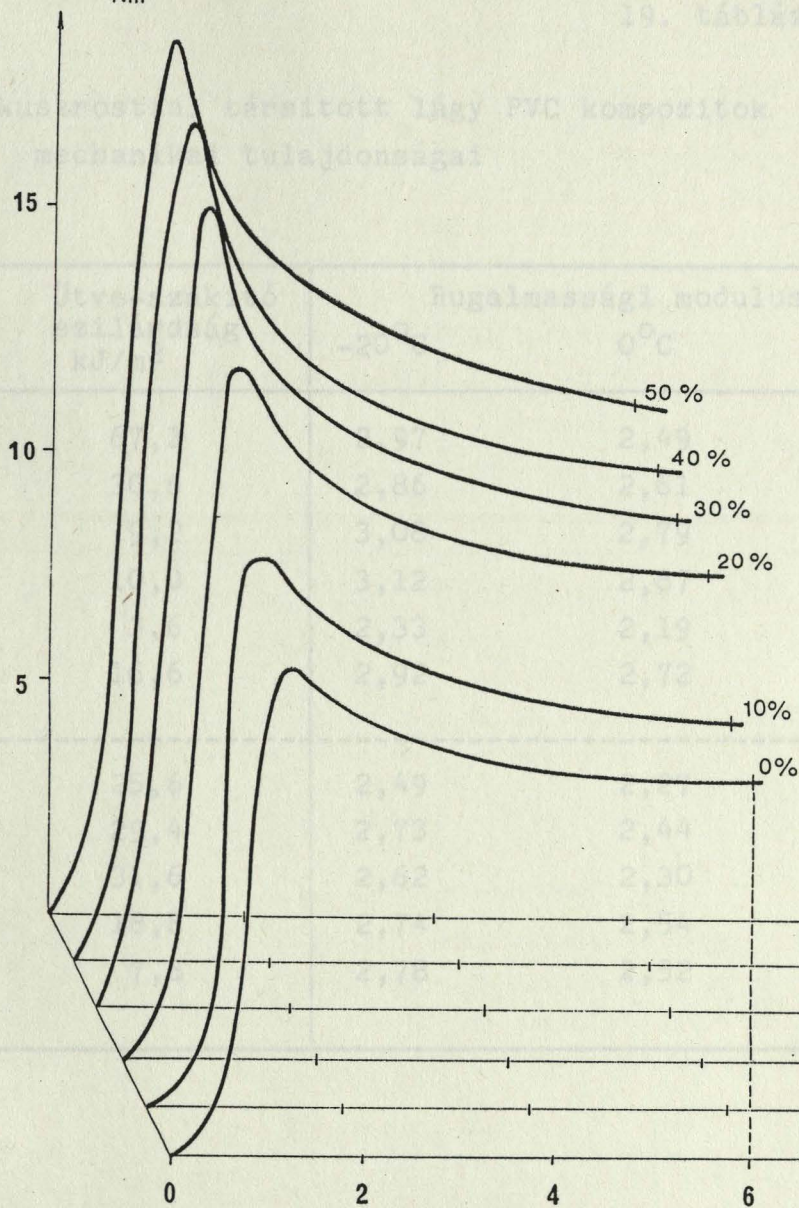
Kókuszrosttal társított lágy PVC kompozitok összetétele /tömegarány/

N°	PVC ¹ S 5070	Kókuszrost ² Keze- letlen Sugár- kezelt		Lágyító ³	UP ⁴	TBPB ⁵	BCD ⁶ 10	IRGANOX ⁷ 1010	Epoxy. ⁸ szója
186.	100,0	0	0	20,0	0	0	2,0	0,7	5,0
151.	100,0	10,0	0	20,0	20,0	1,0	2,0	0,7	5,0
152.	100,0	20,0	0	20,0	20,0	1,0	2,0	0,7	5,0
153.	100,0	30,0	0	20,0	20,0	1,0	2,0	0,7	5,0
154.	100,0	40,0	0	20,0	20,0	1,0	2,0	0,7	5,0
155.	100,0	50,0	0	20,0	20,0	1,0	2,0	0,7	5,0
187.	100,0	0	0	20,0	20,0	1,0	2,0	0,7	5,0
180.	100,0	0	10,0	20,0	20,0	0	2,0	0,7	5,0
181.	100,0	0	20,0	20,0	20,0	0	2,0	0,7	5,0
182.	100,0	0	30,0	20,0	20,0	0	2,0	0,7	5,0
183.	100,0	0	40,0	20,0	20,0	0	2,0	0,7	5,0

1 - BVK gyártmányú, poralakú PVC; 2 - kb.1-2 mm hosszú, és 10 kGy dózissal előzetesen besugárzott rost; 3 - telített poliészter, ULTRAMOLL III /Bayer/ 4 - POLIKON R /NIKE/;
 5 - terc. butil perbenzoát; 6 - a BVK stabilizátora; 7 - CIBA-GEIGY gyártm.; 8 - epoxidált szójaolaj.

Forgatónyomaték

Nm



Gyurási
idő
perc

35. ábra

Növekvő / 0 → 50% / kókuszrost tartalmú
lágú PVC keverékek plasztogramja

Brabender W 30 H gyúrókamra, 170°C, 30 ford/perc

19. táblázat

Kókuszcseresznye társított lágú PVC kompozitok
mechanikai tulajdonságai

N°	Szak. szil. MPa	Ütve-szakító szilárdság kJ/m ²	Rugalmassági modulusz, GPa		
			-20°C	0°C	+24°C
186.	25,2	67,3	2,97	2,49	1,55
151.	16,5	30,6	2,86	2,61	1,85
152.	20,0	9,2	3,08	2,79	2,18
153.	22,3	10,0	3,12	2,87	2,26
154.	12,5	3,6	2,33	2,19	1,66
155.	17,6	16,6	2,92	2,72	2,16
<hr/>					
187.	22,2	25,6	2,49	2,27	1,48
180.	17,1	29,4	2,73	2,44	1,76
181.	12,8	31,6	2,62	2,30	1,34
182.	19,7	18,8	2,74	2,54	1,90
183.	13,5	7,8	2,78	2,52	1,77

Kókuszrosttal társított kemény PVC kompozitok összetétele
/tömegarány/ és tulajdonságai

N ^o	Ö s s z e t é t e l					T u l a j d o n s á g o k	
	PVC ¹ S 5070	Kókuszrost keze- letlen	sugár- ² kezelt	PARALOID ³ K 120 N	UP POLIKON R ⁴	Szakítási szilárdság MPa	Ütve-szakító szilárdság kJ/m ²
190.	95,0	0	0	2,9	0	53,1	34,5
191.	85,2	8,5	0	2,6	1,7	48,4	14,4
192.	77,2	15,4	0	2,3	3,1	41,8	8,5
193.	70,6	21,2	0	2,1	4,2	41,3	6,4
194.	65,1	26,0	0	2,0	5,2	34,5	4,8
195.	60,3	30,2	0	1,8	6,0	28,5	4,2
207.	89,7	0	0	2,7	5,4	57,7	30,9
201.	85,3	0	8,5	2,6	1,7	48,7	5,8
202.	77,3	0	15,5	2,3	3,1	33,5	3,0
203.	70,7	0	21,2	2,1	4,2	32,9	3,7
204.	65,3	0	25,1	2,0	5,2	21,4	3,8
205.	60,5	0	30,3	1,8	6,1	18,5	3,3
206.	56,4	0	33,8	1,7	6,8	33,0	4,1

1/ poralakú, BVK gyártmány

2/ 10 kGy, dózissal előzetesen levegőn besugárzott

3/ akrilát adalék, Rohm and Haas gyártmány

4/ telítetlen poliészter, NIKE gyártmány

Az eredményekből az látszik, hogy sugárkezelt és kezletlen kókuszrosttal egyaránt, az alkalmazott reaktív adalék ellenére a növekvő rosttartalmú rendszerek szakítási szilárdsága és főképpen ütésállósága egyre romlik, ez utóbbi a PVC eredeti ütve-szakító szilárdságának tizedére.

A durva kókuszrost nehezen duzzadó szerkezetét tehát ezekben a hőre-lágyuló keverékekben nem sikerült kapcsolnunk, sem a lágy PVC, sem a kemény PVC matrixhoz. Ezekben a rendszerekben a naturrostot legfeljebb olcsó töltőanyagként tekinthetjük. Olyan, csökkentett érték-szintű funkcióra, mint pl. a PVC padlószőnyegek alsó rétege - a termékek homogén megjelenése és maradó szilárdsága révén még lehet esély.

7. Elektronszórás útján műanyaggal bevont faalapú agglomerát lapok technológiai fejlesztése

7.1. Elektronszórással kezelhető bevonóanyagok

Az elektronszórással térhálósítható bevonóanyagok terjedését a nyolcvanas években a papíriparban, a fémbevonásban, a műanyagiparban és a faiparban is a kitűnő bevonatminőség és a magas termelékenység mellett két fontos tényező gyorsította: e bevonási rendszer környezetkimélő és energiatakarékos jellege.

A környezetkimélő jelleg abból következik, hogy ezek a bevonatok - a hagyományos festékekkel és lakkokkal szemben - oldószertől mentesek, 100 %-ban reaktív filmképző, illetve szilárd fedőanyagból állnak. E bevonatoknak tehát a "higítója" is reaktív, térhálós kopolimerizációra képes monomer.

Az energiamegtakarítás abból ered, hogy a korábbi bevonóanyagok termikus "beégetésével" /pl. infravörös szárítóalagutban vagy konvekciós hőközléssel/ összehasonlítva ezek az új, nagyreaktivitású rendszerek nagyságrendileg kevesebb energiával térhálósíthatók. Jól összevethető példát nyújt erre az 1982-ben Kecskeméten beruházott épületasztalosipari lakkozó gépsor, amely évi 250.000 m² hagyományosan lakkozott nyílászáró felület hőkezelésére 2 millió kilokalória/h / \approx 2300 kW/ hőteljesítményű, hagyományosan fűtött alaguttal készült. Ezzel szemben a FALCO Fakombinát /Szombathely/ 1987-ben induló gépsora évi 1 millió m² felület két lépésben történő elektronkezelésére összesen max. 40 kW /elektron/-energiát fordít, amely az átalakítási veszteségeket beszámítva sem jár több mint kb. 100 kW energiafogyasztással.

Az elektronkezeléssel történő bevonat-térhálósítás fajlagos energiaigénye az UV sugárzással történő bevonatkezelésnél is jóval kisebb, elsősorban amiatt, hogy a villamosenergia UV-fotonokká való átalakítása jóval 10 % alatti hatásfokú, míg a korszerű, kisfeszültségű elektrongyorsítók 50 % feletti hatásfokkal alakítják át a villamosenergiát gyorsított /szabad/ elektronokká.

Az elektronkezelhető bevonatok követelmény-rendszerét elsősorban a térhálósított bevonattól elvárt funkcionális tulajdonságok szabják meg, mint pl. a keménység, rugalmasság, kopásállóság, karcállóság, fény- és időjárásállóság, vegyszer-tűrés, fényesség, szín, adhézió és mindezek a hosszútávú, tartós igénybevétel időskáláján mérve.

Másrésről hasonlóan döntő fontosságú a bevonóanyag receptúrális összeállításánál a térhálósítás előtti -átmeneti tulajdonságok beállítása, amelyek a felhordás technológiájával ez az azt megelőző tárolással függnek össze. Ilyenek: a sűrűség, a viszkozitás, az illékonyság, a diszperzióstabilitás, a terület, a nedvesítés, a felületi feszültség, a lobbanáspont, a szag, toxikológiai és biztonságtechnikai szempontok.

E sokszor ellentmondó szempontok között kell a technológiai kompromisszumokat megtalálnunk. A sugárkémiai technológus számára talán mégis a két nagy követelménycsoport közötti átmenetre vonatkozó szempontok a legfontosabbak: a sugáriniciálásban mutatózó reakció-készség, azaz a rendszer sugárérzékenysége, természetesen összefüggésben a térhálósítási átmenetre vonatkozó egyéb jellemzőkkel, mint pl. a térhálós kopolimerizáció alatti zsugorodás, az esetleges maradék /nem reagált/ monomerek sorsa, a T_g változása az átmenetben, stb.

Az egymással szembenálló követelmények közötti technológiai kompromisszumot az elektronszórással térhálósítható bevonatokban a polimer filmképzők két nagy csoportjával oldják meg. A fő alkotórészek egyike:

- a telítetlen oligomerek, a másik
- a térhálós kopolimerizációra képes, többfunkciós monomerek csoportja.

A tipikus komponenseket részletes publikációban mutatuk be /A.39./ összefoglalásukat a következő két táblázat adja.

21. táblázat

Reaktív oligomerek /prepolimerek/ elektron-
kezelhető bevonatok céljára

Epoxi-akrilátok /vinilészterek/

- Bisfenol A,
- epoxidált szójaolaj v. lenolaj, ill.
- epoxidált novolak stb. alapján

telítetlen poliészterek

oligo-éter-akrilátok

oligo-észter-akrilátok

oligo-uretán-akrilátok

olajsavak, zsírsavak akrilátjai

poliének és tiolok

szilikon akrilátok

vinil-/akrilát kopolimerek reaktív oldó-

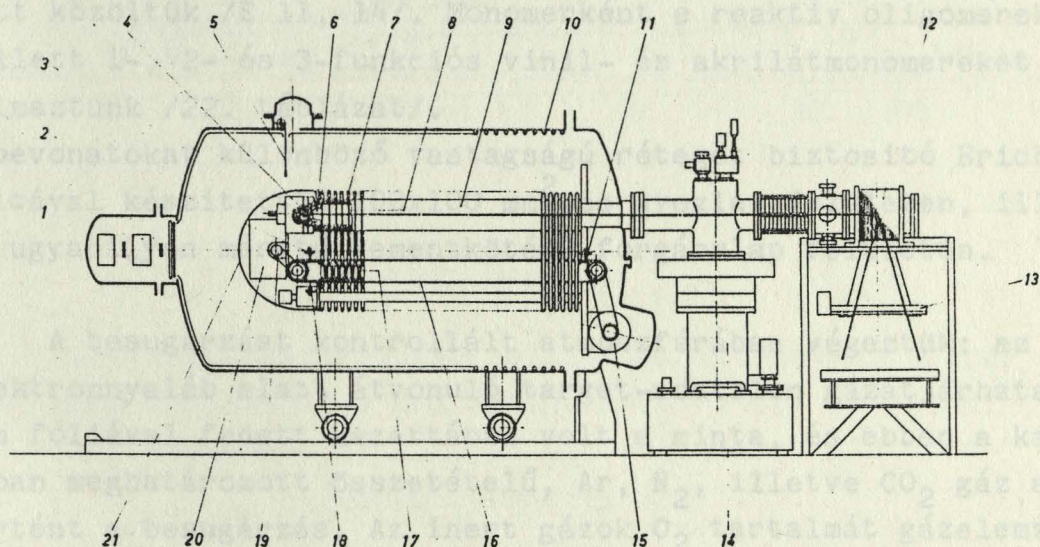
szerekben és lágyítókbán felvett oldatai

Többfunkciós monomerek elektron-kezelhető bevonatok
céljára

Monomer	Funkciós csop. száma	Molekula- tömeg	Telítetlenség m mol/g
Etilénglikol-dimetakrilát /EGDMA/	2	198	10,1
Di/etilénglikol/-dimetakrilát /DEGDMA/	2	242	8,27
Tetra/etilénglikol/-dimetakrilát /TEGDMA/	2	330	6,08
"poli"-/propilénglikol/-dimetakrilát /PPGMA/	2	1161	1,72
Tri/metilolpropán/-triakrilát /TMPTA/	3	295	10,2
Tri/metilolpropán/-trimetakrilát /TMPTMA/	3	338	8,9
Pentaeritritol-tetraakrilát /PETA/	4	352	11,4
Pentaeritritol-tetrametakrilát /PETMA/	4	408	9,8

7.2. A felületi elektronkezelés technológiai modellezése laboratóriumi szinten

A faalapú agglomerát lapok elektronkezeléséhez alkalmas bevonatrendszer saját szintézisű alapanyagainak reakciókészségét kezdetben a MÜKI 1,8 MeV üzemi gyorsító-feszültségen dolgozó Van de Graaff elektrongyorsítójának alkalmazásával modelleztük. Ez a sokcélú kísérleti gyorsító 25 cm szé-



36. ábra

A MÜKI "VEB-TUR, Dresden" gyártmányú 2 MeV-es Van de Graaff generátora

Jelölések:

- | | | | |
|---|------------------------|----|-------------------------------|
| 1 | rotációs voltmérő | 8 | elektronoptika |
| 2 | töltéslevegő fésű | 9 | gyorsító cső |
| 3 | elektronforrás | 10 | vízűtés |
| 4 | anód | 11 | töltésfelhordó fésű |
| 5 | biztonsági rövidzár | 12 | eltérítő mágnes és pásztázató |
| 6 | töltéslevegő elektród | 13 | Lénárd ablak |
| 7 | ekvipotenciális gyűrűk | | |

lességben pásztáztatott, összesen 20 μ A elektronáramával kb. 1 m/perc átfutási sebesség mellett ad 10 kGy /1 Mrad/ kezelési dózist, - és így valóban csak közelítő modellezési lehetőséget nyújt. Ez a dózisteljesítmény /a felületkezelés pályásebességében mérve/ kb. 150-szer kisebb, mint az 1987-ben üzembehelyezett korszerű felületkezelő elektrongyorsító a FALCO Szombathelyi gyárában. A modellezést tehát két nagyságrenddel kisebb iniciálási sebességgel kezdtük. Indulásként különféle reaktivitású telitetlen poliésztereket és epoxiakrilátokat szintetizáltunk, amelyek előállítását másutt közöltük /E 11, 14/. Monomerként e reaktív oligomerek mellett 1-, 2- és 3-funkciós vinil- és akrilátmonomereket alkalmaztunk /22. táblázat/.

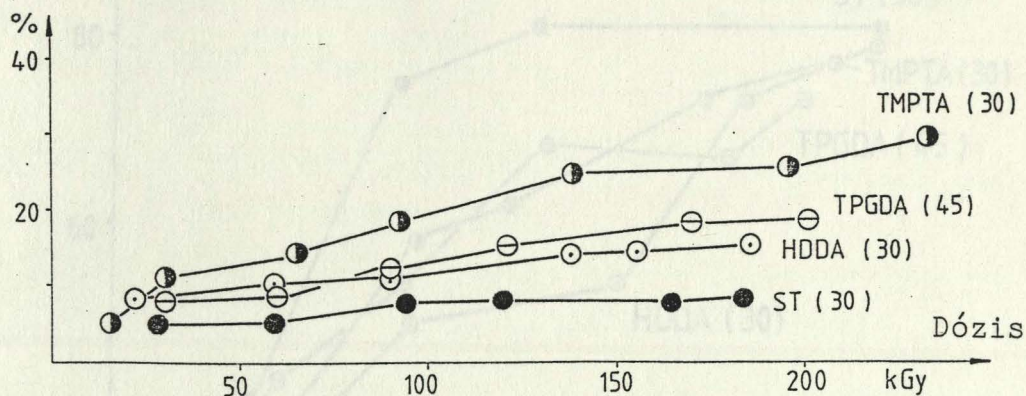
A bevonatokat különböző vastagságú réteget biztosító Erichsen pálcával készítettük 100x100 mm²-es üveglap felületen, illetve ugyanilyen méretű cementkötésű forgácslap felületen.

A besugárzást kontrollált atmoszférában végeztük: az elektronnyaláb alatt átvonuló target-asztalon gázátjárhatatlan fóliával fedett kazettában volt a minta, és ebben a kazettában meghatározott összetételű, Ar, N₂, illetve CO₂ gáz alatt történt a besugárzás. Az inert gázok O₂ tartalmát gázelemzővel mértük.

A bevonat konverziójának mérésére a legalkalmasabb módszer egyrészt az ERICHSEN féle ingás keménységmérés, másrészt a lefejtett bevonat térhálós géltartalmának meghatározása forró toluolos extrakció útján. A három különféle oligomerrel kapott adatokat a következő ábrák mutatják.

A 37. ábrán egy mérsékelt reaktivitású /100 g gyantában 0,2 mol kettős kötést tartalmazó/ telitetlen poliésztergyantát kopolimerizáltunk mono-, di- és trifunkciós monomerekkel. /A kísérleti körülményeket az E.21 publikáció tartalmazza./

Ingás keménység



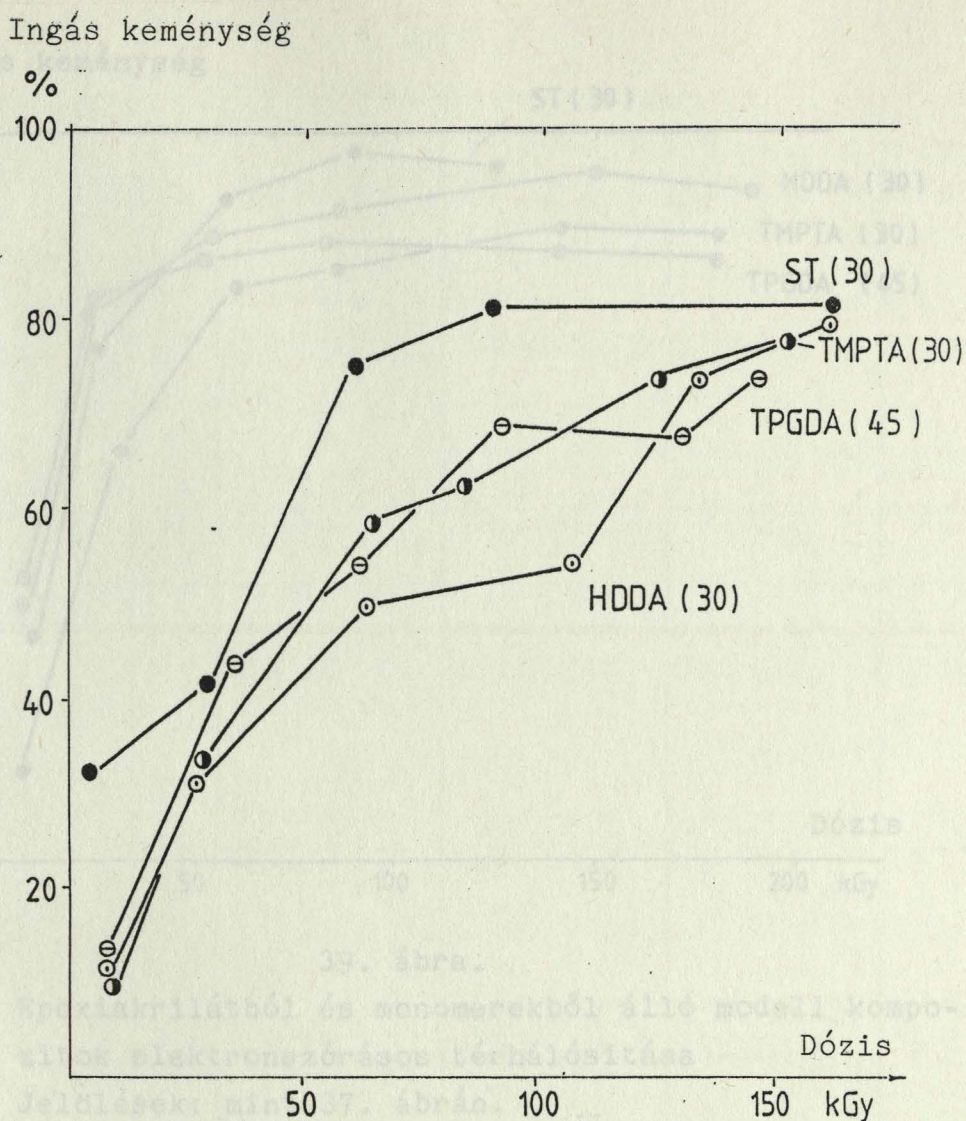
37. ábra

Mérsékelt reaktivitású telítetlen poliészter oligomerekből /UP-L, 0,2 mol kettős kötés/100g/ és különféle monomerekből álló modell kompozitok elektron-szórásos térhálósítása

Összetétel:

ST: sztirol 30 tömegrész, oligomer 70 tömegrész
HDDA: Hexándiol-diakrilát 30 tömegrész, oligomer 70 tömegrész
TPGDA: Tri/propilénlikol/-diakrilát 45 tr., " 55 "
TMPTA: Trimetilolpropán-triakrilát 30 tömegr. " 70 "

A következő ábrák jóval reaktívabb oligomerekkel készült hasonló modellrendszereket mutatnak.

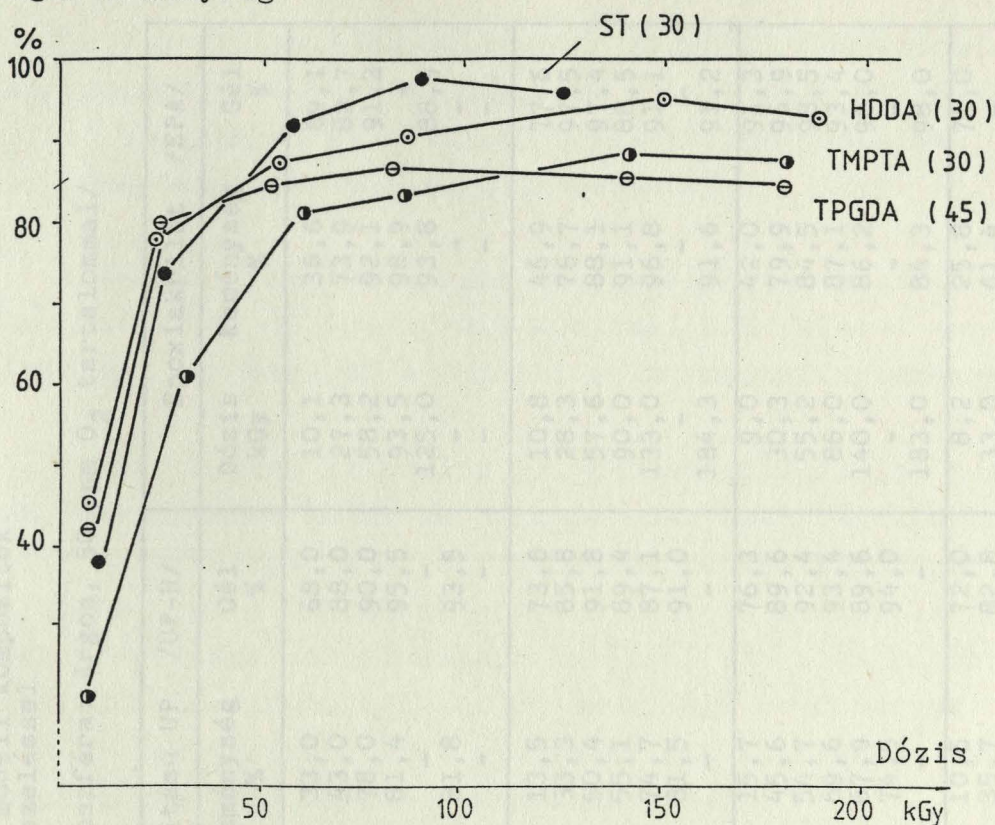


38. ábra

Nagyreaktivitású poliészter oligomerből /UP-H, 0,4 mól kettős kötés/100 g/ és monomerekből álló modell kompozitok elektronszórásos térhálósítása

Jelölések: mint a 37. ábrán

Ingás keménység



39. ábra.

Epoxiakrilátból és monomerekből álló modell kompozitok elektronszórásos térhálósítása

Jelölések: mint 37. ábrán.

A modell-bevonatok elektronkezeléses térhálósodásának előrehaladását a felületi keménység mellett a géltartalommal is követtük /23. táblázat/. A felületi /ingás/ keménység azt mutatja meg, hogy a minta felületén alátámasztott inga lengésideje hány %-a az etalonként felhasznált üvegfelületen alátámasztott ingáénak. A mérsékelt reaktivitású, de nagy rugalmasságú poliészter oligomerrel ezek az értékek látszólag alacsonyak. A 23. táblázat a forró toluolos extrakció után mérhető géltartalmakat is bemutatja. Látható, hogy az UP-L-ST modell bevonat jelentős dózisaival /90-195 kGy, 9-19,5 Mrad/ mérhető kb. 8 % értékű ingás keménység a rugalmas filmben 70-80 % géltartalmat jelent.

Különféle oligomer - monomer modell kompozitok
térhálósítása elektronkezeléssel

/Dózisteljesítmény: 0,2 kGy/sec, inert atmoszféra: Argon, 50 ppm O₂ tartalommal/

Oligomer: Mérs.reakt. UP /UP-L/				Nagyreaktivitású UP /UP-H/			Epoxiakrilát /EPA/		
Mono- mer	Dózis kGy	Keményység %	Gél %	Dózis kGy	Keményység %	Gél %	Dózis kGy	Keményység %	Gél %
ST	-	-	-	10,1	33,0	68,0	10,1	36,6	69,1
	29,1	4,5	65,1	30,8	43,0	88,0	27,3	73,9	82,7
	59,1	5,2	80,2	60,0	78,0	90,0	58,2	92,1	91,3
	92,5	8,0	82,9	91,3	81,4	95,5	93,5	98,9	-
	119,6	7,9	73,6	-	-	-	125,0	93,8	88,9
	166,0	7,6	74,6	165,0	81,8	93,5	-	-	-
	194,7	8,8	74,1	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HDDA	-	-	-	9,6	13,5	73,6	10,8	46,9	77,6
	25,2	8,5	53,2	28,5	33,3	85,8	28,3	76,7	97,5
	58,4	10,1	58,5	62,0	50,4	91,8	57,6	88,1	97,4
	88,5	11,6	61,6	104,0	55,1	89,4	90,0	91,1	88,5
	138,0	13,9	57,2	133,0	74,7	87,1	133,0	96,8	91,1
	155,5	13,5	58,6	163,5	81,5	91,0	-	-	-
	184,4	15,3	59,8	-	-	-	184,3	91,6	91,2
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TPGDA	-	-	-	10,2	15,7	76,3	9,0	42,0	91,3
	32,0	7,5	64,3	32,3	45,6	89,6	30,3	79,9	96,9
	60,4	9,7	69,5	63,0	54,7	92,4	55,2	84,5	98,5
	90,0	11,8	79,2	95,0	69,6	93,4	86,0	87,1	93,4
	121,0	15,0	73,2	130,0	67,9	89,6	140,0	86,2	96,0
	171,0	18,0	76,1	156,0	74,5	94,0	-	-	-
	200,0	17,8	81,5	-	-	-	183,0	84,3	98,0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TMPTA	8,9	5,0	48,8	9,0	10,5	72,0	8,2	25,8	74,0
	30,1	8,0	55,2	30,8	35,7	82,8	33,0	61,4	-
	62,1	14,1	60,5	64,3	57,8	93,2	59,6	81,2	92,0
	93,0	18,5	70,4	85,0	62,5	92,9	88,0	83,2	98,9
	139,0	26,2	71,8	125,0	73,1	100,0	142,0	88,1	94,0
	-	-	-	150,0	78,7	99,0	-	-	-
	196,0	27,1	65,8	-	-	-	183,0	85,9	97,3
	233,0	30,3	73,4	-	-	-	-	-	-

A kisreaktivitású poliészter magasabb funkcionális monomerekkel sem ad magasabb géltartalmakat. Sokkal kisebb dózissal is jóval 90 % feletti géltartalmat kapunk nagyobb reaktivitású oligomerekkel.

Látható, hogy az aromás epoxiakriláttal készült modell-bevonatok már 60 kGy körüli dózissal 80% feletti ingás keménységet és jóval 90 % feletti géltartalmat eredményeznek.

Egyértelműen kiderül a 23. táblázatból az is, hogy a két fő komponens közül az oligomer az, amely az elektronkezelés hatásosságát a bevonatrendszer reakciókészségét jobban befolyásolja. A monomerek növekvő mértékű telítetlensége, funkcionálitása sokkal kisebb hatással van a térhálósodás előrehaladására. Adott célú és érzékenységgű bevonóanyag receptúra kialakításával tehát mindenekelőtt a térháló oligomer komponensét kell helyesen megválasztanunk.

A korszerű bevonatok sokoldalú követelményeinek két komponensű receptúrával nem lehet megfelelni. A következő táblázatok 4 és 6 komponensből összeállított modelleket mutatnak be. /24, 25. táblázat/.

A 24. táblázatból az látszik, hogy a trifunkciós akrilát tartalom növelése - bár a fent megvitatott oligomer-hatásnál kisebb mértékben - mégis előnyösen befolyásolja a térhálósodás előrehaladását.

A 25. táblázaton látható összetett rendszerekben az UP-L rugalmasságot, a másik két oligomer előnyös sugárérzékenységet, és három különféle térhálósító monomer pedig változatos hidszerkezetével jó mechanikai tulajdonságokat biztosít. A harmadik monomer, az N-vinilpirrolidon /NVP/ jelentős szerepet játszik abban, hogy a bevonat már igen kis dózissal / ~ 40 kGy / a gyakorlat szempontjából teljesen megfelelő keménységűvé válik.

24. táblázat

A TMPTA monomer hatása négy-komponensű bevonatrendszerek sugárérzékenységére /Jelölések: lásd 22. táblázat/

UP-L : Mérsékelt reaktivitású telítetlen poliészter

UP-H : Nagyreaktivitású telítetlen poliészter

UP-L	Összetétel /tömegrész/ UP-H ST TMPTA			Dózis /kGy/	Keményység %
7	7	6	10	20	28,9
7	7	6	10	50	44,9
7	7	6	10	90	64,9
7	7	6	20	20	47,0
7	7	6	20	40	54,9
7	7	6	20	48	62,5
7	7	6	30	20	44,5
7	7	6	30	40	59,5
7	7	6	30	80	74,9

25. táblázat

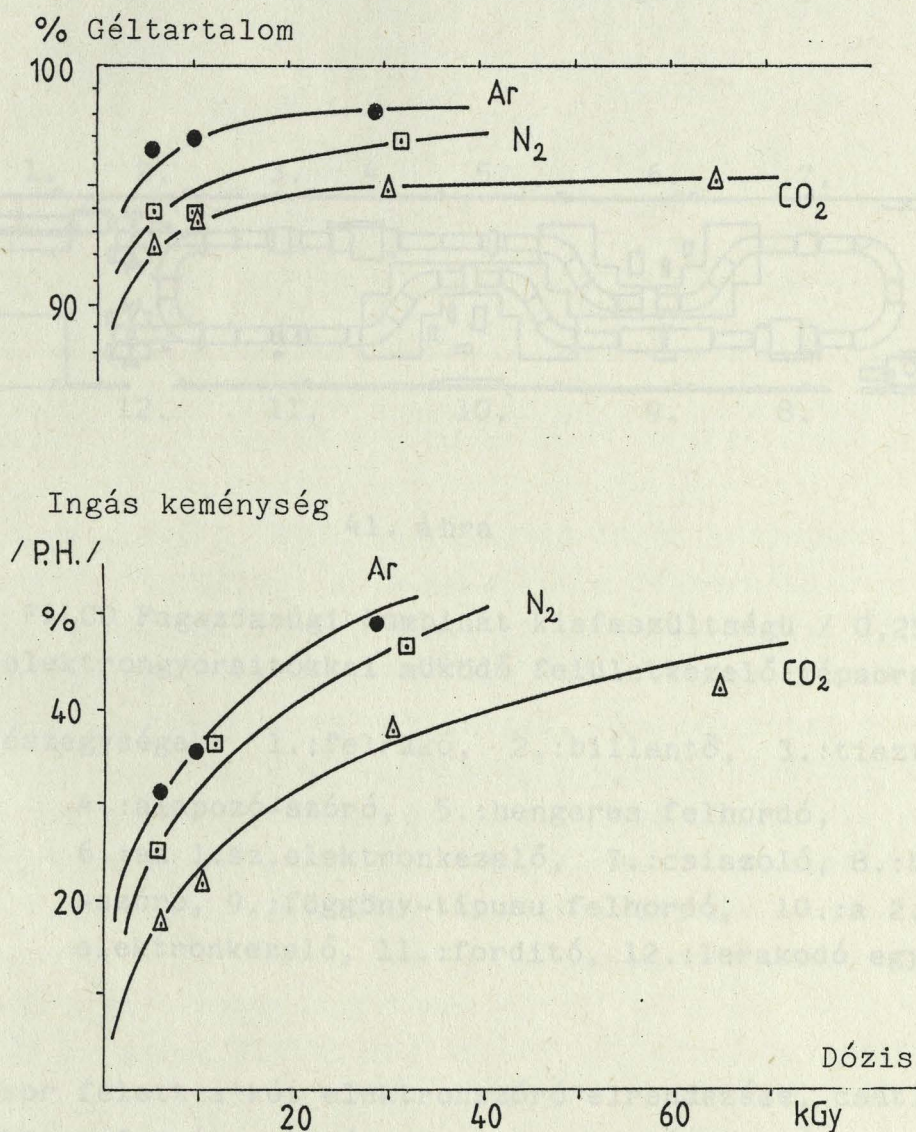
Hatkomponensű modell-bevonatok sugárérzékenysége

UP-L	Összetétel /tömegrész/ UP-H EPA ST TPGDA NVP					Dózis /kGy/	Keményység %
7	7	5	6	30	5	20	46,3
7	7	5	6	30	5	43	58,1
7	7	10	6	25	5	21	53,2
7	7	10	6	25	5	42	66,2

/Jelölések: 22.táblázat NVP: N-vinil-pirrolidon /

/ EPA: epoxiakrilát /

Az inert atmoszféra O_2 tartalma erősen befolyásolja a térhálósítás láncreakciójának kinetikáját, a bevonatok keménységét. Ezt a fontos gyakorlati sugártechnológiai paramétert háromféle inert gázkeverékkel modelleztük.



40. ábra.

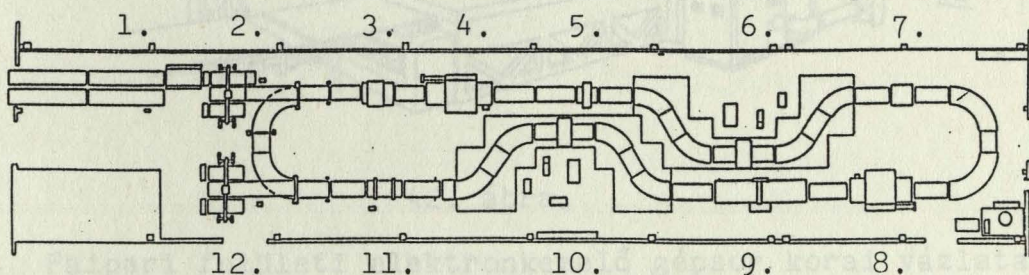
Különféle O_2 tartalmú inert atmoszféra hatása az elektronkezeléses térhálósításra /a gél tartalomra és az ingás keménységre /

A gázkeverékek oxigéntartalma:

Ar_2	30 ppm O_2
N_2	300 ppm O_2
CO_2	900 ppm O_2

7.3. A felületi elektronkezeléssel készült kompozitok nagyüzemi technológiája

A Szombathelyen 1987-ben üzembeállított elektronkezelő gépsor alaprajzát a következő ábra mutatja.



41. ábra

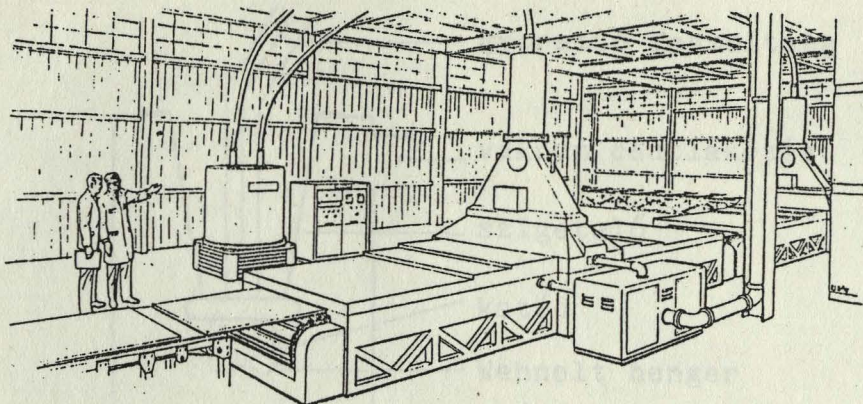
A FALCO Fagazdasági Kombinát kisfeszültségű / 0,25 MeV / elektrongyorsítókkal működő felületkezelő gépsora

Részegységek: 1.:felrakó, 2.:billentő, 3.:tisztító

4.:alapozó-szóró, 5.:hengeres felhordó,

6.:az 1.sz.elektronkezelő, 7.:csiszoló, 8.:bevonat-szóró, 9.:függöny-típusu felhordó, 10.:a 2.sz. elektronkezelő, 11.:fordító, 12.:lerakódó egység

A görgősor felett a két elektronszóró elrendezése, csatlakozása a transzformátoregységekhez, a megvalósult gépsor arányai és elhelyezése a gyártócsarnokban - meglehetősen hasonlít ahhoz a vázlatához, amelyet korai közleményünkben /B.1/ publikáltunk.



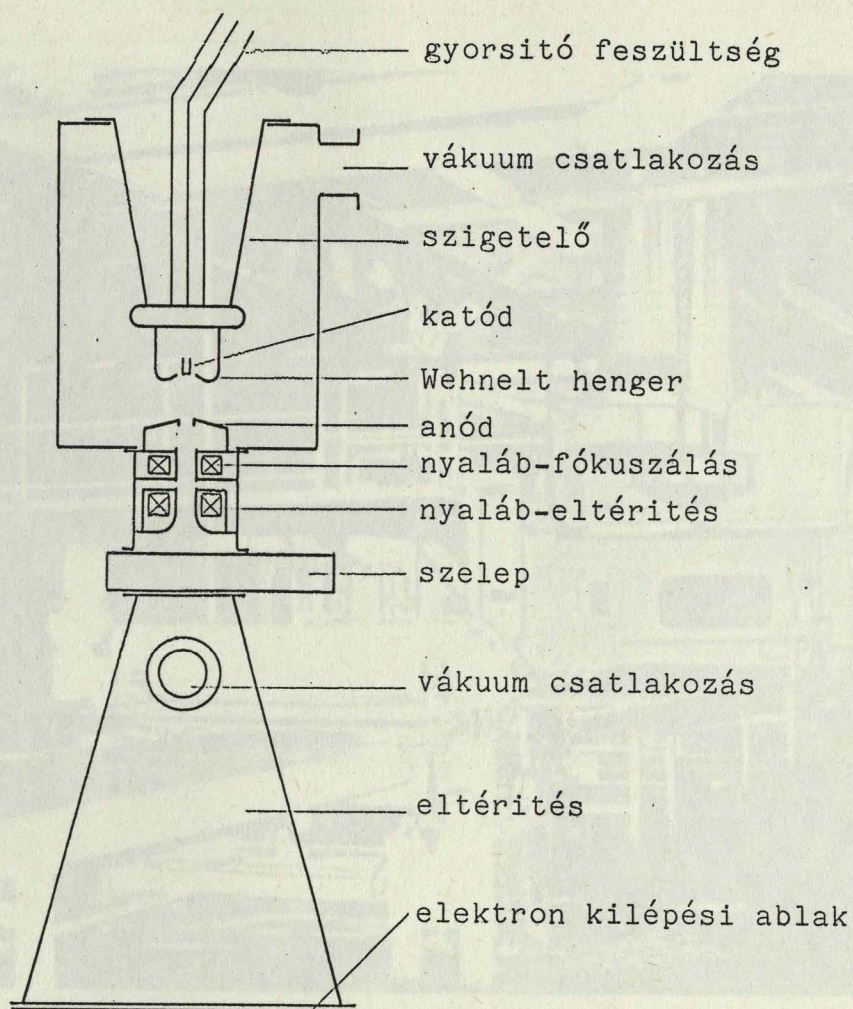
42. ábra.

Faipari felületi elektronkezelő gépsor korai vázlata /B.1./

A gépsoron a bevonatkialakítás tehát lényegében két fő lépésben történik: az alapozóréteg felhordása után kis-dózisú előtérhálósítást végez az első elektronszóró, majd egy fedőréteg felhordása után az egész rendszer átsugárzása és teljes térhálósítása következik. Mindkét réteg többféle módon /és esetleg több összetevő-rétegből/ alakítható ki, ezzel megfelelő flexibilitást biztosítva a többféle bevonandó alapanyag /forgácslap, cementkötésű forgácslap stb./ és az eltérő célú bevonatok /kültéri, beltéri, butorlap, homlokzati panel, stb./ szerint kialakítandó technológiának. A 15-30 m/perc sebességgel meghajtott görgősor 1350 mm széles, és az ábrán láthatólag számos különböző bevonatfelhordó elemet foglal magában.

A két elektronkezelő fej - természetesen saját vérttel ellátva- jól illeszkedik a gyártósorba, maga az üzemcsarnak semmilyen további sugárvédelmi berendezést /beton védőfalat vagy egyéb helyi elkülönítést/ nem igényel.

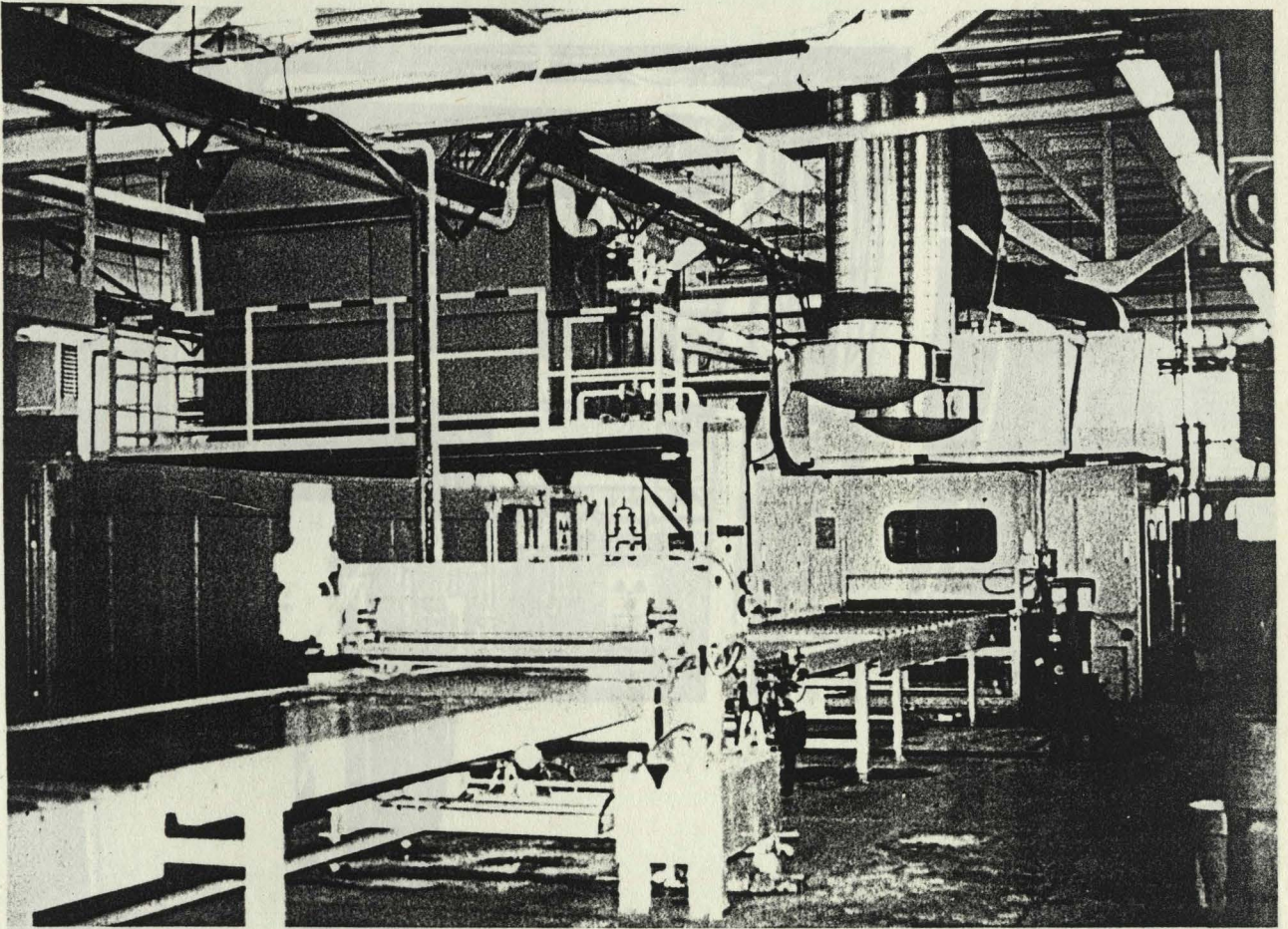
Az elektrongyorsító fő részének szerkezeti vázlatát a következő /43./ ábra mutatja./E.18/



43. ábra

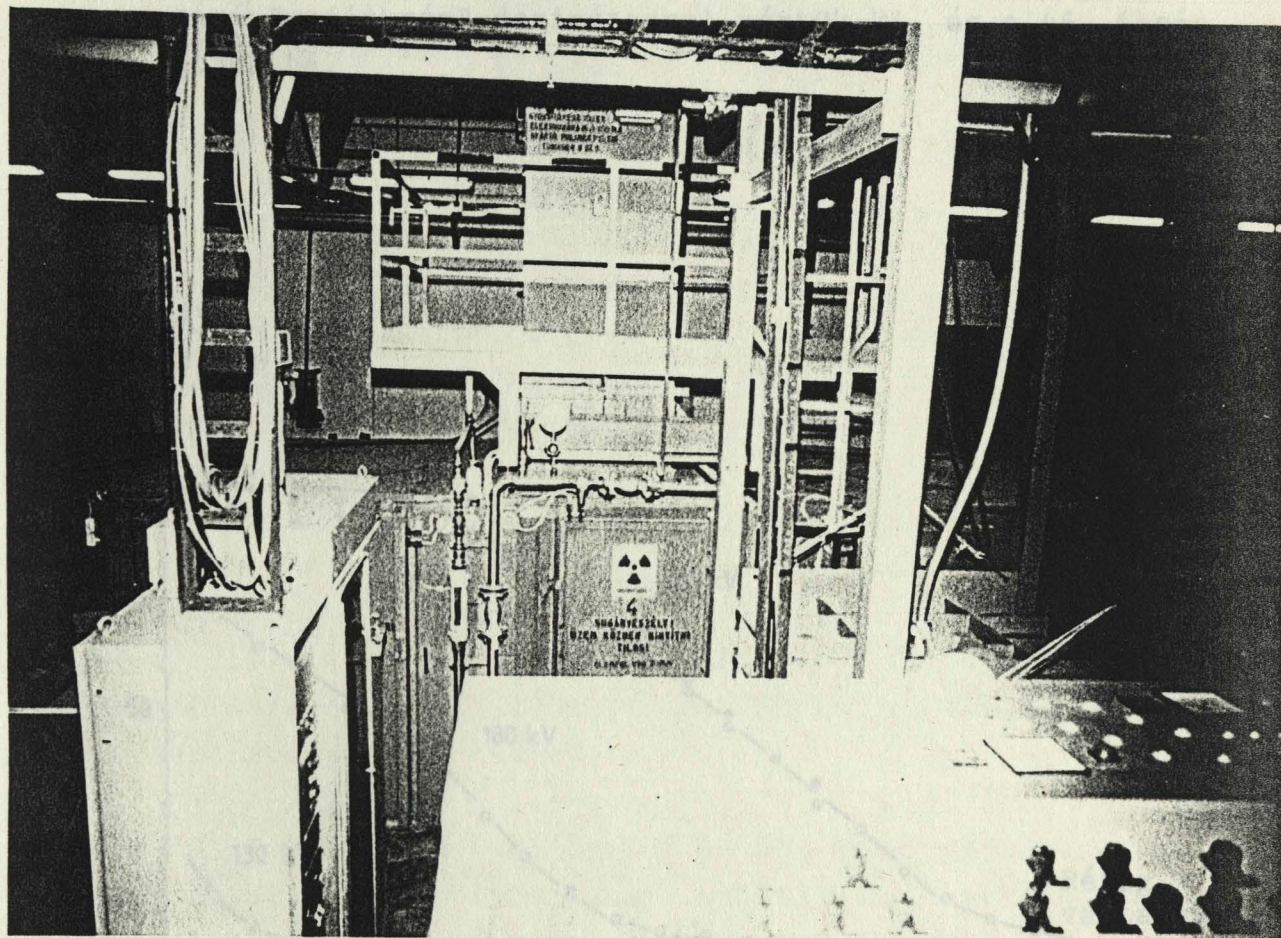
"Egylépéses" kisfeszültségű elektrongyorsító /E.18/
/Gyártó: Polymer-Physik GmbH, Tübingen, NSZK/

Az elektrongyorsító környezetében a továbbító görgősort lokális sugárvédelem céljából mintegy 5 mm-es ólomlemezekkel védték a teljes biztonság érdekében. Az elektrongyorsító valóságos arányait és néhány jellemző részletet a gyártósorról a következő fényképek mutatnak /44.45. ábra/



44. ábra

A FALCO Fagazdasági Kombinát /Szombathely/ faipari bevonósorának 1.sz. szóróegysége /jobboldalt/ és hengeres felhordóegysége.

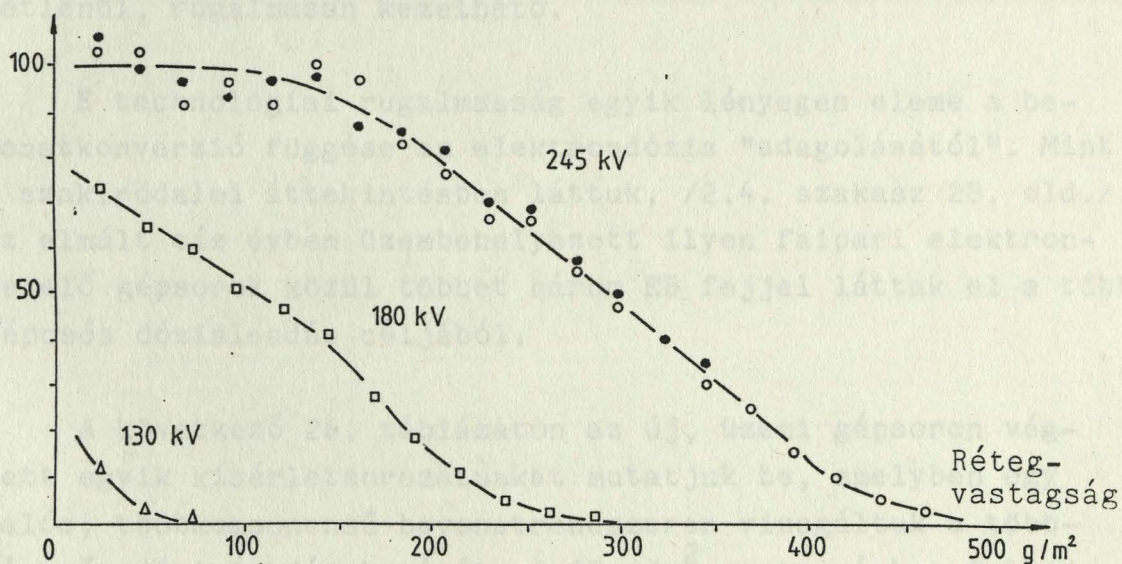


45. ábra

A FALCO Fagazdasági Kombinát /Szombathely/ faipari bevonósrának 2.sz. elektronyorsítója, az irányító-pult magasságából nézve

A nagyüzemi gyártósor elektronkezelőjének fontos jellemzőjét, az elektron behatolási készségét leíró mély-ségi dóziseloszlás - függvényt 20 mikronos elemi rétegvas-tagságú "radiokróom" doziméterrel mértük ki, és a 46. ábrán mutatjuk be.

Relatív
sugárdózis
%



46. ábra

Relatív sugárdózis a behatolási mélység függvé-nyében különböző gyorsítófeszültség /és azonos elektronáram/ esetén.

Jól látható a kisfeszültségű elektrongyorsítók legfőbb jel-lemzője: a korlátozott behatolási mélység, amely igen erősen függ a gyorsítófeszültségtől. A 245 kV-os üzemi feszültség

max. 200-300 mikron vastagságú bevonatréteg kezelésére alkalmas. Az alkalmazott tipikus bevonatvastagság $150-200 \text{ g/m}^2$. A 46. ábrán látható, hogy a 245 kV-os elektronkezelés azt a réteget is eléri /bár csökkent dózissal/, amely ez alatt a tényleges bevonat alatt, a fa agglomerát lapba beszívódott műanyaggal kitűnő átmeneti tapadóréteget képezve a korábbi definíciók szerinti impregnált fa-műanyag kompozitnak tekinthető.

Az új gépsort a nagyfokú technológiai flexibilitás jellemzi: a bevonatfelhordás elemi lépései és eszközei is variálhatók, és a két elektronszóró egység is egymástól függetlenül, rugalmasan kezelhető.

E technológiai rugalmasság egyik lényeges eleme a bevonatkonverzió függése az elektrondózis "adagolásától". Mint a szakirodalmi áttekintésben láttuk, /2.4. szakasz 28. old./ az elmúlt tíz évben üzembehelyezett ilyen faipari elektronkezelő gépsorok közül többet három EB fejjel láttak el a többlépcsős dózisleadás céljából.

A következő 26. táblázaton az új, üzemi gépsoron végzett egyik kísérletsorozatunkat mutatjuk be, amelyben egy valós, többkomponensű bevonatrendszeren vizsgáltuk a többlépcsős dózisleadás hatását. A 90 g/m^2 vastagságban felhordott alapozóréteget egyetlen lépésben, kb. 100 kGy/sec dózisteljesítmény mellett 50 kGy dózissal kezeltük, a fedőréteg felhordása előtt. Ez a dózis éppen megfelelő - de nem teljes - térhálósítási fokot ad ahhoz, hogy ehhez az alapozóbevonathoz a fedőbevonat jól kössön. A fedőbevonatot átlagosan 70 g/m^2 rétegvastagságban hordtuk fel, majd ezután azonos dózisteljesítmény alkalmazása mellett különféle dózissal több besugárzási lépéssel készült bevonatokat hasonlítottunk össze olyan bevonatokkal, amelyek az egyre növekvő elektron-dózist

A dózis-dagolás /többlépcsős besugárzás/ hatása a bevonat kikeményedésére

No.	Alapbevonat			Fedőbevonat			Ingás keménység /P.H./ %	Δ P.H. 10 kGy
	vastagság g/m ²	dózis kGy	besugár- zási lép- csők szá- ma	vastag- ság g/m ²	dózis kGy	besugár- zási lép- csők szá- ma		
8640	94	50	1	60	20	2	11,1	5,55
8641	113	50	1	55	40	4	21,6	5,25
8642	92	50	1	53	60	6	47,5	7,93
8643	93	50	1	64	80	8	62,3	7,78
8644	91	50	1	59	40	2	51,4	12,85
8645	93	50	1	61	60	3	65,0	10,83
8646	92	50	1	59	80	4	69,4	8,72
8647	90	50	1	83	100	5	76,1	7,61
8648	111	50	1	69	40	1	7,4	1,85
8649	103	50	1	93	60	1	7,1	1,18
8650	77	50	1	64	80	1	36,1	4,51
8651	89	50	1	87	92	1	63,9	6,95

P.H./10 kGy = az 1 Mrad dózisra jutó keménység-növekmény

egyetlen lépésben kapták meg. Az ingás keménységmérés /R.H. pendulum hardness/ adatából származtattuk az egységnyi dózisa jutó keménységnövekmény: a $\Delta P.H./10 \text{ kGy}$ hányadosát. Ez sugárhasznosítási tényező /26. táblázat utolsó oszlopa/ jól mutatja, hogy elvileg valóban előnyösebb a többlépcsős bevonat-keményítés. Pl. 40 kGy/sec mellett 3 lépésben leadott 60 kGy összdózis teljesen elfogadható keménységet / $P.H. = 65\%$ / eredményez, amelyet egyetlen lépésben extrém nagy dózisteljesítménynél / 184 kGy/sec / csak ennél jóval nagyobb / 92 kGy / dózissal érhetünk el./Fedőbevonat-dózisok/.

Ha összevetjük ezeket az adatokat azokkal, amelyeket impregnált fa-műanyag kompozitok gamma sugárzással történő térhálósításának a dózisteljesítménytől való függésére mérünk ki, - első következtetésként azt vonhatjuk le, hogy az EB-térhálósítás során a sokkal reakcióképesebb gyantakeverékek ellenére jóval nagyobb sugárdózisa van szükség. Egy. ST AN-UP keverék teljes konverziójához technikai rendszerben /1. 5.2.4. fejezet/ 700 Gy/h dózisteljesítmény alkalmazásával kevesebb mint 10 kGy dózis elegendő. Az elektronszórásos bevonatkezelés termelő vonalai jelenleg a világon mindenütt egy nagyságrenddel nagyobb dózist alkalmaznak, még hozzá sugárérzékenység tekintetében szokszorosan reaktívabb bevonatrendszerekkel. Az összehasonlítás során azonban nem feledkezhetünk meg a dózisteljesítmények közötti különbségről.

Az impregnált fa-műanyag kompozitok kísérleti üzemi gyártásának gamma-sugártechnikájában 700 Gy/h , azaz $0,2 \text{ Gy/sec}$ dózisteljesítményt használtunk, - míg az előző kísérletben, az ipari elektronszóró gépsoron a legkisebb dózisteljesítmény is 20 kGy/sec volt. A különbség: 5 nagyságrend. Ha a 4.3. fejezetben feltárt

$$D = A \cdot I^B$$

összefüggés még az elektronszóró gépek dózisteljesítmény-tartományában is érvényes volna, akkor a kétféle kezelési dózis arányára $B = 0,5$ kitevő esetén

$$\frac{D_{2,EB}}{D_{1,f}} = \frac{\sqrt{I_{2,EB}}}{\sqrt{I_{1,f}}} = \sqrt{\frac{20.000 \text{ Gy/s}}{0,2 \text{ Gy/s}}} \approx 300$$

érték adódna,

vagyis az adott esetben nem 10-szer, hanem kb. 300-szor nagyobb dózistra volna szükség az EB kezelés során, azonos reaktivitású rendszer teljes térhálósításához. A következő időszak legizgalmasabb kutatási részfeladata, - egyszersmind a gépsor termelékenységét a legközvetlenebbül befolyásoló tényező - a $D = A \cdot I^B$ szabályszerűség érvényesülési tartományának felderítése, a kiindulási bevonatrendszer összetételének, reakcióképességének függvényében.

A dózisteljesítmény hatásának pontosabb elemzéséhez természetesen még számos tényezőt figyelembe kell vennünk, így pl. az ilyen gyors folyamatoknál kiemelkedő fontosságú utóhatás jelenségét. A nagyintenzitású elektronmezőben ugyan csak néhány tizedmásodpercig tartózkodik a bevont forgácslap, de amíg ezen a kezelt felületen a konverziót /pl. keménységmérés formájában/ először észlelni tudjuk, addig legalább két nagyságrenddel több idő telik el. A pillanatszerűen begélesedett szintetikus bevonat utólagos keményedése ezen az időtartamon túl is, tovább folyhat és bizonyosan találhatunk további nagyságrendekkel hosszabb élettartamú szabad gyököket a rendszerben.

A sugárzásos polimerizáció, ill. térhálósítás szabad gyökök láncreakciójának kinetikai vizsgálata a többkomponensű valódi bevonatrendszerek reakcióképességével összefüggésben nyilvánvalóan nemcsak elméleti jelentőségű. Ezekről az eredményekről is függ a kémiai technológia e gyorsan fejlődő ágának hozama, termelékenysége.

8. Műszaki-gazdaságossági meggondolások

8.1 Az impregnált fa-műanyag kompozitok műszaki-gazdasági esélyei

A fa és a műanyagok társított rendszerei műszaki-gazdasági esélyeinek értékelésekor mindenekelőtt azt kell megállapítanunk, hogy a műanyag a fának önmagában is kitűnő mechanikai tulajdonságaihoz csak bizonyos vonatkozásokban adhat hozzá számottevő növekményt. Azok a szilárdsági jellemzők, amelyek a fát évezredek óta és évszázadokon át alkalmassá teszik teherhordó szerkezeti elemként való építőipari felhasználásra, nem növelhetők igazán kiugró mértékben a műanyaggal társított egyik kompozitrendszerben sem.

Ez különösen nyilvánvaló, ha a legfontosabb szilárdsági mutatókat a különféle szerkezeti anyagokban a sűrűsége vonatkoztatva hasonlítjuk össze. A következő, 27. táblázat egy-egy tipikus kompozitunkat a fa és a műanyagok ilyen fajlagos szilárdságával méri össze. Vonatkoztatási alapként szerepel a táblázaton hagyományos fém és példa a legutóbbi évek fejlett kompozitjaiból /advanced composites/ is.

A 27. táblázaton látható, hogy még a legjobb impregnált fa kompozitok, amelyek jelentős hajlítási szilárdság növekményt mutattak, még azok sem tudják felülmúlni a fa fajlagos tömegre számított rugalmassági modulusának értékét, amely a legjobb acélokéval vetekszik, meghaladja az üvegszálás poliészterek hasonló mutatóját, és csak a grafitaszálás epoxihoz képest marad hátrányban.

A műanyaggal impregnált fa kompozitok előnyét tehát nem a mechanikai, szilárdsági mutatókban kell keresnünk. E kompozitok jelentőségét az adja, hogy a fa önmagában is összefonódóan térhálós /interpenetrating network/ makromolekuláris rendszerébe egy újabb testreszabott, szintetikus térhálós rendszert építhetünk be. Ezzel kialakíthatunk egy többszörösen összefonódó térhálós /multiple interpenetrating network: MIPN/ rend-

27. táblázat

A fa, a műanyagok, a fémek és néhány kompozit fajlagos szilárdságának összehasonlítása

Anyag	Hajlítási szilárds. MPa	E Rugalm. modul. GPa	S Sűrűség kg/m ³	E/ρ Fajlagos modulusz km
<u>Fafélék:</u>				
Fenyőfa	66	11,0	550	2000
Bükkfa	120	13,7	720	1900
S.drago fa	121	12,8	710	1800
<u>Fa-műanyag kompozitok:</u>				
Bükk-VAC-UP	180	14,6	1020	1430
S.drago-ST.AN.UP	140	14,4	1060	1360
Farost-PP	52	3,9	1010	390
<u>Műanyagok:</u>				
PP	61	1,9	910	210
ABS	50	2,2	1150	190
PA-6	60	1,9	1120	170
<u>Üvegszálás és grafitaszálás műanyagok:</u>				
Üvegszál-UP /sajtolóanyag/	40	5,5	1600	340
Üvegszál-UP /rétegelt/	550	17	1400	1200
Grafitaszálás epoxi	800	250	1400	18000
<u>Fémek:</u>				
Acél	250	170	7800	2200
Ti-Al ötvözet	200	840	3500	2400

szert. Az ujonnan felépített szintetikus térhálónak - amelyet a legcélszerűbb kémiai kötésekkel kapcsolni a természetes polimerhez - a stabilizáló hatása a legfontosabb. Az a stabilizálás a leghasznosabb eredmény, amellyel mérsekelhetjük a fa reverzibilis vízfelvételét, és számos, ezzel kapcsolatos, nem kívánatos hatást /méretváltozás, duzzadás, csavarodás, időjárás okozta öregedés, biológiai kártevők okozta destrukció, stb./.

A disszertációban ismerttetettek szerint ezt az egyedülálló stabilizálási eljárást egy célszerű módszerrel többkomponensű rendszerek, reaktív oligomer-monomer keverékek sugáriniciált térhálós kopolimerizációjával valósíthatjuk meg a roncsolatlan fa kapilláris rendszerében ill. sejtfalai között.

A sugáriniciált polimerizáció műszaki kivitelezhetőségét /technical feasibility/ technológiai modell-kísérleteink és félüzemi gyártási tapasztalataink is egyértelműen igazolták. Ezzel szemben a gazdaságos gyárthatóság /economical viability/ kérdését joggal vetik fel azok a jelzések, amelyek a korai, tengerentúli fa-műanyag gyártó cégek átcsoportosulásáról, eladásáról, az ilyen kapacitások stagnálásáról érkeznek.

A sugáriniciálás költségtényezője összemérhető a kémiai iniciátorok fajlagos költségével. Rowell nemrég megjelent monográfiájából /A.7/ származó adatokat felhasználva, évi 800 tonna impregnált fa-műanyag kompozit gyártásához, abban évi 300 tonna akrilátmonomer iniciálásához 0,25 % azo-bisizobutiro-nitrillel /ára kb. 10 USD/kg/ éves iniciálási költségként 7500 USD-t számolhatunk. Az MTA Izotóp Intézetének ilyen /kompozitgyártó/ kapacitású GBL sugárforrásában évenként kb. 10.000 USD értékű ⁶⁰Co pótlásra van szükség. A sugárzás csekély költségtöbbletét többszörösen indokoltnak tekinthetjük, ha az iniciátortartalmu akrilátmonomer újrafelhasználási ciklusai közötti kötelező hűtő-tárolásra és legfőképp a váratlan begélesedés veszélyére ill. költségvonzatra gondolunk.

A probléma nem e költségarányokból, hanem elsősorban abból adódik, hogy a gamma sugáriniciálás a kapacitáskihasználás szempontjából előnytelenül rugalmatlan technológiai rendszer: valójában a teljes kapacitással működő /évi 8000 órás/ üzemben nyújt jó gazdasági eredményt.

A megoldás: sokcélu sugárforrások komplex hasznosítása.

Az impregnált fa-műanyag kompozitok műszaki-gazdasági esélyeit befolyásoló legfontosabb tényező a műanyag monomerek /oligomerek/ és a faanyagok közötti árkülönbség.

A műanyagok ára általában többszörösen /a leggyakrabban mintegy ötszörösen/ felülmúlja a szerkezeti faanyagok árát. Az impregnált fa-műanyag kompozit alkalmazási területeként így elsősorban az igényes felhasználásokat kell tovább kutatni, mint pl. a belsőépítészet, a műszaki alkatrészgyártás, hangszergyártás, stb., ahol a nagyértékű termék valóban igényli, és költségében elviseli a stabilizálás hatékony módszerét. További fejlesztési lehetőség: az "in situ" polimerizáció során bevitt reaktív stabilizáló szerekkel /pl. tributil-ón-metakriláttal, A.7/ impregnált, különlegesen ellenálló, "bioaktív fa-műanyag kompozitok" kidolgozása.

8.2 A farosttal társított műanyag kompozitok műszaki-gazdasági esélyei

A farosttal társított műanyag éppen a fent megvitatott szempont miatt esélyesebb mint a műanyaggal impregnált fa. A komponensek árárányából következőleg a farost-kompozit olcsóbb, mint az a módosítatlan alapanyag, amelynek formadási technológiájával a kompozit is feldolgozható. Ugyanakkor - ahogy az a 27. táblázaton látható - pl. az általunk kidolgozott farost-PP kompozit a fajlagos tömegre vonatkoztatott moduluszban felülmúlja a bevált műszaki műanyagokat, olyanokat mint az ABS kopolimer vagy a poliamid-6. Nem véletlen, hogy a farosttal - ezideig sugárkezelés nélkül - társított polipropilén már évek óta kereskedelmi termék

több nyugat-európai poliolefin gyártó cég gyártmányai között /C.108/ és jó alkalmazást talált a fejlett országok egyik legdinamikusabb iparágában, az autóiparban. Kérdéses lehet a sugárkezelés indokoltsága.

A költséggarányokat tekintve: az eljárásunkban alkalmazott farost ára 0,10 USD/kg alatti, tehát kb. egy nagyságrenddel kisebb a PP alapanyag áránál. A farost előzetes besugárzásának költsége bármilyen korszerű sugárüzemben 0,05 USD/Mrad/kg. 10 kGy előzetes besugárzás tehát a farost árát max. 50 %-kal emelheti, és a 40-45 %-ban farostból készült kompozit önköltségében így 2-3 %-ot képviselhet. Az egyéb adalékok költségtényezője a nem sugárzásos és a sugárzásos farost-PP kompozitban kb. azonos szintű. A bekeverés, a kompaundálás energiaigénye eljárásunk szerint nem növekszik számottevően. A sugárkezeléssel iniciált reakció a farost és a műanyag között végül is magában a feldolgozógépben /extruderben, fröccsgépen, kalanderen/ folyik le, és semmiféle további költségtöbbletet nem okoz. Így minden tényező együtt van a sikeres gazdasági eredményhez. A farost előzetes sugárkezelésének csekély költségráfordítását adott esetben az az egyetlen tulajdonságnövekmény indokolhatja, ami a 17. táblázaton /114.old./ a magasabb hőmérsékleten mérhető csökkent deformálhatóságban, jobb alaktartásban mutatkozik.

A kompozit további tulajdonság-javítását várhatjuk újabb, alkalmasabb farost ill. cellulózrost fajták bevezetésétől, pl. e rostok hossz/átmérő viszonyának /aspect ratio/ optimalizálásától. Erre a rohamosan fejlődő cellulóz és papiripar további bő alkalmakat kínál.

A farostnál is olcsóbb természetes rostok alkalmazásának esélyeit részben a tényleges kémiai kapcsolás lehetőségének kidolgozása dönti el, - részben pedig - termőhely: az adott fejlődő ország ipari és infrastrukturális fejlődése fogja meghatározni. Ez utóbbi ugyanis determinálja egyrészt a műanyag komponens elérhetőségét, árát, másrészt

a naturrost komponens begyűjtésének, szelekciójának, előfeldolgozásának /pl. mosás, nemezelés, vágás, stb./ ill. szállításának lehetőségét, költségtényezőjét.

8.3 Az elektronkezeléssel készült lamináris fa-műanyag kompozitok műszaki-gazdasági értékelése

Az előbbi gondolatmenetet folytatva, az elektronszórással kezelt faalapú, műanyagbevonatu /lamináris/ kompozitok műszaki-gazdaságossági esélyeit hasonló szempontok szerint értékelhetjük. Az a tény, hogy e technológiával ma a világon jónéhány nagyteljesítményű gyártósor működik - köztük a legújabb éppen hazánkban - önmagában is sokat mond a gazdaságosságról. Ugyanakkor az is nyilvánvaló, hogy az e területen intenzíven tovább folytatódó kutatási-fejlesztési munkák ipari megbízóinak piaci érdeke nem engedi meg a gazdaságosságra vonatkozó részletes adatok nyilvánosságra hozatalát.

- Meg kell elégednünk tehát azoknak a műszaki-gazdasági előnyöknek a rövid áttekintésével, amelyek a vékony rétegek elektronszórásos kezelésének mint csúcstechnológiának gyors terjedését indokolják:

- Az elektronszórásos felületkezelés a másodperc tört-része alatt lefolytatott, nagyhatékonyságú térhálósítás, amelynek láncreakcióját olyan /viszonylag/ kisenergiájú /150-300 kV gyorsítási feszültségű/ elektronokkal iniciáljuk, amelyek az optikailag átlátszatlan rétegeken is áthatolnak, de behatolásuk alig haladja meg a kezelendő rétegvastagságot, így kitűnő energiahasznosítási hatásfokot biztosítanak.

- Az eljárás alacsony hőmérsékleten lefolytatható, oldószermentes, környezetkimélő, anyag- és energiatakarékos felületkezelést tesz lehetővé.

- Az e technológiában használt modern, kisfeszültségű /150-300 kV/ ipari elektrongyorsítók külön sugárvédelmet /épített betonfalat/ nem igénylő, a nagysebességű

gyártó sorokra /futószalagra/ bárhol felszerelhető, megbízható technológiai részegységek, amelyek jól szabályozhatók, automatizálhatók és könnyen illeszthetők rugalmas gyártási rendszerekhez.

A világban 1987-ben több mint 300 ilyen kisfeszültségű elektrongyorsító működik, ebből kb. 100 dolgozik az ipari felületkezelés ill. vékonyréteg térhálósítás területén /E.23/. A legjelentősebb alkalmazások:

- bevonatkezelés a faiparban;
- többrétegű csomagolórendszerek gyártása;
/bevont papírok, papir-műanyag kombinációk, metallizált papír, szilikonozott "release" papír gyártás/
- mágneses adatrögzítők /magnószalag, videoszalag, floppy disc/ gyártás;
- fémszalag bevonás;
- poliolefin és gumi részleges térhálósítása;
- nyomtatás;
- elektronikai cikkek sugárkezelése, stb.

A kisfeszültségű elektronszórással történő felületkezelés műszaki-gazdasági esélyeit negatívan befolyásoló legfontosabb tényezők - amelyek egyben a további műszaki fejlesztés területére is mutatnak - a következők:

- Az ipari elektrongyorsítók ára jelenleg 500 e. USD és 1 millió USD közötti. Várhatóan a legújabb "hideg katódos" ill. plazma-gyorsítók ebben a tartományban /300 kV, 100 kW elektron-energia/ olcsóbbak lesznek és jelentős beruházási költség-csökkentést tesznek lehetővé.

- A bevonatkezelést jelenleg inert atmoszférában kell lefolytatni. A gyökös láncreakciót inhibáló O_2 teljes eltávolítása jelentős költségtényező. A fejlesztések egyik iránya: az ionos mechanizmussal sugárzásosan iniciálható bevonatrendszerek /pl. gyűrűfelnyitással kationosan polimerizálható ciklikus monomerek és oligomerek/ kutatása. Ez egyúttal az egészségügyileg problematikus /allergiát okozó/ akrilvegyületek helyettesítését, kiváltását is lehetővé tenné.

- A jelenlegi reaktív oligomer-monomer keverékek dóziséigénye /a disszertációban bemutatott adatokból is láthatólag/ viszonylag nagy, az ipari rendszerekben tipikusan 60-100 kGy közötti. Bár e rendszerek reaktivitása így is túlméretezettnek tűnik, tovább folyik a kutatás a kisebb dóziséigényű bevonatrendszerek irányában.

A bevonatrendszerek nagyreaktivitású összetevői közül több a petrolkémia veszélyes, egészségkárosító szintetikumai közé tartozik. Ujra figyelmet kell fordítani a hagyományos bevonóanyagok korábbi félszintetikus alapanyagaira, pl. a telítetlen növényi olajok, a glicerin, stb. kémiai módosítása útján előállított kötőanyagokra. Ezeket megfelelő kapcsolással /pl. epoxidálással, akrilátcsoportok felvitelével, stb./ a nagy sebességű, elektronszórásos bevonatkezelésre is alkalmassá lehet tenni, ami nemcsak újabb biomassza hasznosítást jelenthet, hanem esetleg az egészségügyi problémákat is csökkenti.

A sugárkémiai technológus számára az elektronszórásos felületkezelés mindezek alapján különlegesen vonzó kutatási-fejlesztési terület. A korábbi két évtizedben meggyökeresedett sugárkezelési technológiák: az orvosi /műanyag/ eszközök sugársterilizációja és a poliolefinek térhálósítása - bár mindkettő polimerkémiai vonzatu - korántsem nyújtott annyi lehetőséget, mint a jelen témakör, a célra-orientált "testre szabott" kémiai szintézisre, a műanyagkémiai technológia fejlesztésére.

9. Tézisek

- 9.1. Megújítható természetes anyag-forrásunknak, a biomasszának sokoldalú hasznosításához jelentős hozzájárulást adhat a fa, illetve a farost és a műanyagok új, társított /kompozit/ rendszereinek kifejlesztése, műszaki célú hasznosítása.
- 9.2. A gamma- és elektronbesugárzás technikája, mint nem-szelektív gyökképzési módszer polimerizációs láncreakciók indítására bármilyen szubsztrátumon, alkalmas eszköz arra, hogy segítségével a természetes és mesterséges polimerrendszer, a fa és műanyag között kémiai kapcsolatot építsünk ki. A gamma- és elektronkezelés korszerű ipari berendezései és technológiája megbízható, energiatakarékos és termelékeny eljárásokat tesznek lehetővé ilyen kompozitok gyártására.
- 9.3. A méret- és formastabilizálást, biológiai védelmet és egyéb használati tulajdonságok megjavítását igénylő fát értékesebbé tehetjük műanyaggal való impregnálás útján. A roncsolatlan fából műanyaggal való impregnálással készült kompozit kiszélesítheti a hazai fafajták alkalmazási területeit, bővítheti a választékot, különlegesen stabilizált faanyagot nyújtva igényes alkalmazási területekre mint pl. az építőipar, belsőépítészet, hangszergyártás, stb.
- 9.4. A fa mint szerkezeti anyag önmagában is igen jó fajlagos szilárdsági mutatókkal rendelkezik, amelyeket^a műanyagok általában csak bizonyos vonatkozásokban /pl. e tulajdonságok irány-függése, izotrópiája/ mulják felül. Megfelelően felépített, rugalmas szintetikus gyantarendszer

azonban a fa mechanikai tulajdonságait is megnövelheti: Pl. rugalmas poliésztergyanták kopolimerizációja sztirollal és vinilacetáttal a fában olyan kompozitot ad, amelynek hajlítási szilárdsága és ütésállósága is magasabb, mint az alkotó összetevők bármelyikéé.

- 9.5. A fában impregnált monomerek polimerizációjának nyomkövetésére alkalmas módszer az exoterm hőeffektus detektálása, amelyet egyszerű matematikai adatfeldolgozással jól felhasználhatunk a teljes konverzió végpontjának pontos meghatározására.
- 9.6. A természetes, roncsolatlan fa impregnálására különösen alkalmasak a többfunkciós oligomerekből és monomerekből álló keverékek, amelyeket a fa rostjai között, ill. kapilláris rendszerében sugáriniciálással kopolimerizálva, a fával egymásbahatoló térhálós rendszereket /interpenetrating network system/ képezhetünk.
- 9.7. A fában lefolyó polimerizációs láncreakció az erősen viszkózus közegben végbemenő polimerizációs folyamatok tipikus példája, amelyre azonban a legfontosabb alapvető törvényszerűségek - így a bimolekulás lánczárási mechanizmus is - széles határok között érvényesek maradnak. Ez lehetővé teszi az egyébként kényelmetlen mértékben exoterm polimerizációs folyamat jó szabályozhatóságát, technológiájának kézben tartását.
- 9.8. Az impregnált fában lefolyó polimerizáció technikai kivitelezésére igen alkalmas a közepes intenzitású /0,1-1,0 kGy/h dózisteljesítményű/ gamma sugárzás. A polimerizációs folyamat technológiájának modellezése, majd a gyártási paraméterek részletes kidolgozása évi 50 tonna kapacitású kísérleti üzemben, jó alapot adott egy későbbi gyártósor technológiai tervezéséhez, beindításához.

- 9.9. A fa rostositott alakban alkalmas adalékanyaga a nagy volumenben gyártott hőre lágyuló műanyagoknak, pl. a polipropilénnek. Megfelelő technológia kialakítása esetén 30-40 % farostot tartalmazó kompozitok is megőrzik és bizonyos irányokban megnövelik a hőre lágyuló műanyagok legfontosabb használati tulajdonságait, és jól feldolgozhatók a hőre lágyuló műanyagok formaadási technológiáival.
- 9.10. A fő kérdést, hogy a hőre lágyuló műanyagba így bevitt farost töltőanyag-e, vagy szálal erősítőanyagnak tekinthető-e, a farost és a szintetikus gyanta mátrix közötti tapadás dönti el. Igen előnyös műszaki megoldás, ha a két fő komponens közti rétegben reaktív gyantarendszerekből, mindkét komponenssel kémiai kapcsolatba lépő tapadásközvetítő réteget alakítunk ki.
- 9.11. A gazdaságosság szempontjából döntő jelentőségű, hogy a kompozitba vitt farost kémiai kapcsolása a technológia milyen fázisában történik. A farost szeparált kémiai kezelésére a szűk árresek kevés lehetőséget adnak. A legjobb módszer: a tapadásközvetítő réteg bevitele a porkeverék összeállítása során, és reakcióba léptetése a hővel történő formaadás /kalanderezés, sajtolás, extrúzió, stb./ során. A farost kis dózissal /10 kGy/ előzetes sugárkezelése alkalmas, alacsony költségű eljárás a kapcsolási reakció iniciálására a feldolgozó gépben.
- 9.12. A korszerű műanyagiparban a növényi biomasza egyéb rostos polimerjei is felhasználhatók. Kitűnő sajtolóanyagok állíthatók elő pl. telítetlen poliészter és sztirol kötőanyagból és szálal növényi hulladékanyagból.

- 9.13. A reaktív oligomerből és többfunkciós monomerből álló, elektronkezeléssel térhálósítható, bevonati célú kopolimerrendszerek reakciókészségét döntő mértékben az oligomer partner funkcionálitása határozza meg. Elsősorban ennek az oligomer alapvázának a szerkezetét és reakcióképességét kell a bevonási feladatnak megfelelően megválasztanunk, ill. szintézissel kialakítanunk.

A disszertáció 1. melléklete /külön kötetben/ foglalja össze a fa-műanyag kompozitok bibliográfiáját a következő tartalommal /82 oldal/.

B/ Az impregnált fa-műanyag kompozitok szakirodalm, 1968-1987

C/ A farosttal társított hőre lágyuló műanyagok szakirodalm, 1971-1987

D/ Egyéb cellulózrosttal társított műanyagok szakirodalm, 1978-1986

E/ Elektronkezeléssel készült műanyagbevonatok /lamináris/ fa-kompozitok szakirodalm, 1972-1987

A disszertáció 2. melléklete a szerző e tárgy körében 1978-1987 között megjelent 30 publikációjának másolatát tartalmazza /340 oldal/.

10. Szakirodalom

Az itt közölt "A" jelű szakirodalmi gyűjtemény a disszertációban felhasznált általános jellegű műveket tartalmazza.

A disszertáció 1. melléklete /külön kötetben/ foglalja össze a fa-műanyag kompozitok bibliográfiáját a következő tartalommal /82 oldal/:

B/ Az impregnált fa-műanyag kompozitok szakirodalma, 1968-1987

C/ A farosttal társított hőre lágyuló műanyagok szakirodalma, 1971-1987

D/ Egyéb cellulózrosttal társított műanyagok szakirodalma, 1978-1986

E/ Elektronkezeléssel készült műanyagbevonatú /lamináris/ fa-kompozitok szakirodalma, 1972-1987

A disszertáció 2. melléklete a szerző e tárgykörben 1978-1987 között megjelent 30 publikációjának másolatát tartalmazza /340 oldal/.

- A. 1/ KOLLMANN, F.F., CÔTÉ, W.A.: Principles of wood science and technology Vol.I.Solid wood
Springer V., Berlin-Heidelberg-New York, 1968.
- A. 2/ KOLLMANN, F.F., KUENZI, E.W., STAMM,A.J.:
Principles of wood science and technology
Vol.II. Wood based materials
Springer V., Berlin-Heidelberg-New-York, 1975.
- A. 3/ LUGOSI A,: Faipari Kézikönyv,
Műszaki Kiadó, Budapest, 1976.
- A. 4/ BLAŽEJ, A., ŠUTÝ , L., KOŠIK, M.:
Chemie des Holzes
VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979.
- A. 5/ BROWN, R.M.: Cellulose and other natural polymer systems: Biogenesis, structure and degradation
Plenum Press, New York, 1982.
- A. 6/ FENGEL, D., WEGENER, G.: Wood -
- Chemistry, ultrastructure, reactions
W. de Gruyter, Berlin - New York 1984.
- A. 7/ ROWELL, R.M.: Chemistry of solid wood
/Advances in Chemistry ser. N^o 207/
Am.Chem. Soc., Washington, 1984.
- A. 8/ ERINS, P., CINITE, W...
J. Polym. Sci., Appl. Polymer Symp. N^o 28,
1117-1138, 1976.
- A. 9/ KARPOV, V.L. MALINSKY, Y.M.
Nucleonics 18/3, 88, 1960.

- A.10/ KENAGA, D.L.;
US Patents 3.077-417-3.077.420. Appl.: Feb.5. 1958.
Publ.: Feb. 12. 1963.
- A.11/ FREIDIN, A.Sz., MALINSZKIJ, J.M., KARPOV, V.L...
Avt. Szv.Sz.Sz.Sz.R. 122.219. 10 Apr. 1958.
- A.12/ CZVIKOVSKY, T.: Atomic Energy Review, 6, 3-99, 1968.
- A.13/ - A biomassza hasznosítása. Az MTA Komplex bizottságának felmérése, Budapest, 1983.
- A.14/ CZVIKOVSKY, T.: Műanyag és Gumi 16/4, 113-116. 1979.
- A.15/ - Verbund von Holzwerkstoff und Kunststoff in der Möbelindustrie
VDI Verlag, Düsseldorf, 1977.
- A.16/ ALTMANN, H.:
Holz-und Kunststoffverarbeitung 82/1, 21, 1982.
- A.17/ - ISO R 584, DIN 16945, ASTM D 2471-71.
- A.18/ CZVIKOVSKY T.: A gyökös polimerizáció törvényszerűségeinek érvényesülése az ojtásos kopolimerizációban, a poliolefin-sztirol rendszerek modelljén.
- Kandidátusi disszertáció, MTA, Budapest, 1971.márc.
- A.19/ CHAPIRO, A:
Radiation chemistry of polymeric systems
J.Wiley, New-York, 1962.
- A.20/ DOBÓ J.:
Gyakorlati sugárkémia
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1967.

A.21/ DOBÓ J.:

A polimerrendszerek sugárkémiája elméletének és ipari alkalmazásának időszerű kérdései.

- Doktori disszertáció, MTA, Budapest, 1977.

A.22/ IMAI, M.: Kinetic approach to radiation induced grafting in the polyethylene - styrene system.

J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 14, 2887-2894, 1976.

A.23/ RABIE, A., ODIAN G.,

Kinetics of diffusion-free radiation graft polymerization of styrene onto polyethylene.

J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 15, 469-488, 1977.

A.24/ LANGENDORF, G., EICHLER, H.:

Holzvergütung

VEB Fachbuchverl., Leipzig, 1973.

A.25/ GYARMATI, B., IGMÁNDY, Z., PAGONY, H.:

Faanyagvédelem.

Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1975.

A.26/ SIAU, J.F.:

Transport processes in wood

Springer, Berlin-Heidelberg, - 1984.

A.27/ CHARLESBY, A.:

Atomic radiation and polymers

Pergamon Press, London, 1960.

A.28/ HAÏSSINSKY, M.:

A magkémia és alkalmazásai

Akadémia Kiadó, Budapest, 1963.

- A.29/ VERESCSINSZKIJ, I.V., PIKAEV, A.K.
Bevezetés a sugárhatáskémiába,
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967.
- A.30/ FÖLDIÁK G.:
Az izotópok ipari alkalmazása,
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1972. és
FÖLDIÁK, G. /Ed./: Industrial application of
radioisotopes
Akadémiai Kiadó, Budapest - Elsevier, Amsterdam, 1986.
- A.31/ FÖLDIÁK G., STENGER V.:
Kísérleti és ipari gamma besugárzóberendezések és
alkalmazásuk
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983.
- A.32/ BRADLEY, R.:
Radiation technology handbook,
M.Dekker Inc., New York, 1984.
- A.33/ PIKAEV A.K.
Szovremennaja radiacionnaja himija.
I.Osznovnue polozsenija, ekszperimentalnaja technika
II.Radioliz gazov i zsidkosztyej
III.Tvordoe telo i polimeri. Prikladnoe aszpektü.
Nauka, Moszkva, 1985./I./, 1986 /II./, 1987 /III./
- A.34/ VÉRTES, A., KISS, I.:
Nuclear chemistry
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987.
- A.35/ CZVIKOVSZKY T: Műanyaggal társított impregnált fa-
anyagok előállítása.
MŰKI 12-208/1-5 intézeti jelentések a 22.Áll.Építőip.
Váll. számára, 1975-78.

A.36/ CZVIKOVSKY, T., TAPOLCAI, I.:

Modification of polipropylene with radiation-
-treated wood fiber

5-th TIHANY Symp.on Rad.Chem.

Akadémiai Kiadó, Bp. 1983.Vol.2. pp. 785-792.

A.37/ TAPOLCAI, I., CZVIKOVSKY, T.:

Kompozicionnue materialü na osznove termoplasztov
i izmelcsennoj dreveszinü.

Khimia Dreveszinü, 85/1, 98-103, 1985.

A.38/ CZVIKOVSKY, T., PAZONYI, T., TALPOLCAI, I.:

Magyar szabadalom: 183.546. Bejel. 1981. aug.19

NSZK szabadalom: DE 3,230.888 1983. márc. 3.

USA szabadalom: US P. 4,464,510 1984. aug.7.

Angol szabadalom: GB 2,104.903 1985.márc.20.

A.39/ CZVIKOVSKY, T.:

Application of low energy EB curing in plastics
processing and coating technologies

Radiat. Phys. Chem. 26/5, 547-553. 1985.

A.40/ DOLACIS, Y.A.:

Radiacionno-himicseszkie modifizirovanie dreveszinü.

Izd. ZINATNE, A.N.Latvian Sz.Sz.R.

Riga, 1985. pp. 172.

A.41/ SHELDON, R.P.:

Composite polymeric materials

Applied Sci.Publ., London, 1982.

A.42/ LUBIN, G.:

Handbook of composites

Van Nostrand, New York, 1982.

Köszönetnyilvánítás

Ez a disszertáció javarészt a Műanyagipari Kutató Intézetben készült. Mindenekelőtt Hardy Gyula akadémikusnak tartozom köszönettel, aki ezt az intézetet több mint 25 éve vezeti, és akitől a műanyagkémiát a Budapesti Műszaki Egyetemen tanultam. Ő az, aki az ipari fejlesztés célszerű mérnöki munkáját az alkalmazott kutatás rendszerességével és az alaptudományi kutatás igényességével várja el munkatársaitól, meggyőződve ezek kölcsönhatásáról, elválaszthatatlan egységéről és egészséges arányuk fontosságáról. Támogatása, bátorítása nélkül, amit szívből köszönök, ez a munka nem születhetett volna meg.

Az alkalmazott sugárkémia, a műanyagipari sugártechnológia egyik kezdeményezője hazánkban Dobó János, aki mellett 25 évvel ezelőtt kezdő mérnökként nemcsak alma materének a zürichi ETH-nak mérnöki szellemét érezhettem, hanem sok mást is tanulhattam: európai szellemet a szó tágabb értelmében, és ennek egyik eszközét: a nyelvek fontosságát. A magyar műanyagipar termékeit továbbfeldolgozó ipari sugárforrások és termelő vonalak létrejöttében és sikeres működésében az ő munkája is jelentős mértékben részes.

Köszönettel tartozom a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségnek. E szervezet a nukleáris technológiák békés célú alkalmazásának fejlesztésében nagy fontosságot tulajdonít a fejlődés különböző fókán álló országok közötti "technológiai transzfer"-nek. Személy szerint hálás vagyok Dr.V.Markovič-nak, akinek köszönhetően hazánk az utóbbi években a korábbinál is élénkebben bekapcsolódhatott ebbe a nemzetközi együttműködésbe, többek között a fa-műanyag kompozitok fejlesztésére kapott kutatási megbízások révén is.

Technológiai kutatásainkból az impregnált- fa-műanyag kompozitok témáját több éven át a 22.Állami Építőipari Vállalat - a Paksi Atomerőmű építője - finanszírozta. Hálával emlékezem meg Papp Aladár főmérnökről, akit az ottani műszaki fejlesztés élvonalából aktiv éveiben szólította el a sors.

A műszaki kutatások egyetlen igazi mércéje a termelésben megvalósuló gyakorlat. Hazánkban a fa-műanyag kompozitok legfiatalabb, harmadik generációja jutott el napjainkban a nagyipari termelés küszöbére. Őszinte köszönet illeti az elektronszórásos "csúcstechnológiával" járó költségeket és kockázatot is vállaló kezdeményezőket, Dr. Schmidt Ernő vezérigazgatót és dr. Alpár Tibor műszaki igazgatót, a szombathelyi FALCO Fagazdasági Kombínát vezetőit.

Munkám során sokszor volt szükségem segítségre, bátorításra, együttműködésre. Köszönettel tartozom az MTA Izotóp Intézetétől kapott együttműködésért, elsősorban Földiák Gábor főigazgatónak, a kémiai tudományok doktorának, Stenger Vilmos főosztályvezetőnek és Dr. Kovács Andrásnak. Hathatós támogatást kaptam az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetétől, Tüdős Ferenc akadémikustól és munkatársaitól is, amit szívből köszönök.

Köszönettel tartozom munkatársaimnak, a MÜKI dolgozóinak és főleg a Műanyagkémiai Technológiai Főosztály dolgozóinak akikkel a szerteágazó ipari kutatási-fejlesztési problémákat megpróbáljuk a lehetőség szerint összehangoltan, együttműködve megoldani, - a kompozitkutatások szellemében: úgy, hogy a különböző struktúrák összeépüljenek, és a jótékony, kedvező hatásokat erősítsék. Mindenekelőtt Dr. Czajlik Istvánnak és Dr. Takács Erzsébetnek tartozom őszinte köszönettel lelkiismeretes és eredményes kutatómunkájukért, akiknek sikerei az elektronszórásos felületkezelés sugárkémiai technológiájában határainkon túl is ismertek. Schill Lászlóné és Ille Attila fáradságos és odaadó munkáját, Kálmán Iván, Hedvig Péter és Tapolcai Irina együttműködését szívből köszönöm.

Munkám során olyan sokak együttműködését élvezhettem, hogy felsorolásukra itt nincs mód. Mindenkinek, aki ebben a munkában támogatott, őszinte köszönettel tartozom.

Budapest, 1987. szeptember 2.

Alpár Tibor

